

TECHNICKÁ UNIVERZITA v LIBERCI

Fakulta Textilní

Katedra textilní chemie

## VYUŽITÍ UV ZÁŘENÍ PŘI BĚLENÍ TEXTILÍ

APLIKATION UV RADIATION FOR WHITENING OF COTTON

Liberec, 2010

Robert Drapa



Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny, jež jsou v této práci použity, jsem uvedl v seznamu literatury. Jsem obeznámen s tím, že tato diplomová práce je majetkem FT TUL v Liberci a bez jejího souhlasu nesmí být publikovány ani její části a ani jako celek

8. ledna 2010

Na tomto místě si dovoluji poděkovat vedoucí diplomové práce paní ing. Janě Čandové, paní ing. Janě Müllerové, PhD. z Katedry Chemie, konzultantovi diplomové práce panu doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, PhD. a dalším pracovníkům Katedry Textilní Chemie FT TUL v Liberci za všestrannou pomoc při řešení zadaného úkolu.

## **Souhrn**

Úkolem této diplomové práce bylo ověřit možnost bělení textilií UV zářením pomocí umělého zdroje a nastínit podmínky, za kterých je možné tento proces realizovat. V teoretické části je pojednáno o principech bělení textilií průmyslovým způsobem a o reakcích, respektive o poškozeních probíhajících na celulóзовých vláknech, a rovněž tak je zde popsána charakteristika celulózy, jak po stránce makroskopické, tak po stránce chemické, včetně jejích známých reakcí a způsobu použití. Teoretická část dále obsahuje část o UV záření a stať o foto katalytických účincích  $\text{TiO}_2$ . Experimentální část obsahuje popis podmínek bělení UV zářením čtyřmi umělými zdroji a způsoby stanovení poškození, a rovněž tak vyhodnocení stupně běli.

Klíčová slova: bělení, celulóza, bavlna.

## **Summary**

The task of this thesis was to evaluate the possibility of bleaching of fabrics through artificial UV radiation sources and outline the conditions under which it is possible with this process. In the theoretical part, we discuss the principles of bleaching of textile industry in a manner and responses, respectively injuries occurring within the cellulosic fibers, and also describes the characteristics of cellulose, on both the macroscopic and the site of chemical, including its well-known reactions and use. The theoretical part also contains a section on UV radiation and an article on the effects of photocatalytic  $\text{TiO}_2$ . The experimental part describes the conditions bleaching four artificial UV radiation sources and methods of assessing damage, as well as evaluation of the degree of fine flour.

.

Keywords: whitening, cellulose, cotton.

## Obsah diplomové práce

Seznam použitých zkratk	8
Úvod	9
1. Celulóza	10
1.1 Morfologie celulóзовých vláken – bavlny	11
1.2 Chemická struktura a modifikace celulózy	12
1.3 Rozpustnost celulózy	14
1.4 Chemické reakce celulózy	15
1.5 Rozklad celulózy chemickými vlivy	29
2. Způsoby bělení	34
2.1 Oxidační bělení	34
2.2 Redukční bělení	42
2.3 Optické zjasňování	43
2.4 Bělení slunečním zářením	44
3.0 Elektromagnetické záření	45
3.1 Spektra elektromagnetického záření	45
3.2 Základní veličiny elektromagnetického záření	47
3.3 Energetické veličiny elektromagnetického záření	48
3.4 Fotometrické veličiny elektromagnetického záření	49
3.5 Sluneční záření	50
3.6 Umělé zdroje záření	53
3.7 Souřadnicový systém CIE $x,y,z$	54
3.8 Princip spektrometru	55
4.0 Oxid titaničitý	57
4.1 Výroba oxidu titaničitého	57
4.2 Fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého	58
5.0 Metody stanovení poškození celulóзовých vláken	60
5.1 Kvalitativní metody stanovení poškození	60
5.2 Kvantitativní metody stanovení poškození	61
6.0. Experimentální část	68
6.1 Seznam použitých chemikálií	68
6.2 Použitý vláknitý materiál	69

6.3	Použité měřicí přístroje	69
6.4	Přípravné práce a předpravy vzorků	70
6.5	Standardní metody bělení	70
6.6	Srovnávací metoda bělení vlivem slunečního záření	72
6.7	Bělení různými zdroji UV záření	73
6.8	Měření běli	78
6.9	Měření pevnosti	78
6.10	Měření viskozity	78
6.11	Stanovení $\alpha$ - celulózy	79
7.0	Výsledky měření	81
7.1	Expozice přístrojem N36K	81
7.2	Expozice zdrojem Eversun	84
7.3	Expozice zdrojem Ultra-vitalux	87
7.4	Expozice zdrojem Ultramed	90
7.5.	Standartní vzorky	93
7.6	Měření pevnosti a tažnosti	96
7.7	Výsledky fyzikálně-chemických metod	102
7.8	Měření běli v krátkých časových intervalech	108
8.0	Závěr	112
9.0	Literatura	113

## Seznam použitých zkratk a základních termínů:

- AC - označení příze vyrobené vřetenovým způsobem
- $c=299793,0 \pm 0,3$  km/s, konstanta, rychlost světla ve vakuu
- C - symbol pro žíravé látky dle zákona č. 353/2003 Sb.
- cadoxen - hexaetylendiamin kademnatý komplex
- CIE- Commission Internationale de l'Éclairage-Mezinárodní komise pro osvětlování
- FeTNa - sodná sůl železitého komplexu kyseliny vinné
- $h=6,626176 \cdot 10^{-34}$  J/Hz, Planckova konstanta
- Ch.č.-označení pro látku chemicky čistou
- IR záření – označuje oblast infračerveného záření
- $k=1,380662 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>, Boltzmannova konstanta
- kuoxam - hydroxid tetraamin měďnatý
- Nesslerovo činidlo - tetrajodortuťnatá didraselná  $K_2HgI_4$
- O - symbol pro oxidující látky dle zákona č. 353/2003 Sb.
- OE - označení příze vyrobené rotorovým způsobem
- OZP - opticky zjasňující prostředek, chemická látka nebo přípravek aromatického typu s obsahem konjugovaných  $-C=C-$  nebo  $-C=N-$  vazeb, jež absorbují UVA a převádí je na modrofialové světlo ve VIS ve vlnových délkách s rozsahem 430-450 nm
- p.a. - označení pro chemickou látku vhodnou pro analytické účely
- PPS - průměrný polymerační stupeň
- R- remise, dolní index označuje vlnovou délku, při které byla remise naměřena
- $\sigma= 2\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^2$ , konstanta Stephan-Boltzmannova zákona
- UV záření - oblast ultrafialového záření světelného spektra s rozsahem 100 - 400 nm
- UVA - ultrafialové záření o vlnové délce v rozsahu od 320-400 nm
- UVB - ultrafialové záření o vlnové délce v rozsahu od 290-320 nm
- UVC - ultrafialové záření o vlnové délce v rozsahu od 100-290 nm
- VIS záření - oblast viditelného spektra světelného záření s rozsahem 400nm - 760 nm
- W- běl
- X<sub>i</sub> - symbol pro zdraví škodlivé látky dle zákona č. 353/2003 Sb.



## Úvod

Ultrafialové záření se těší v poslední době zvýšenému zájmu. Využití záření pro kosmetické účely je velmi známou aplikací, zde se ale jedná o oblasti záření UVA a UVB, s malou intenzitou. Dalšími známými aplikacemi jsou např. katalytické účinky při vytvrzování plastů a barev, jakož i fotokatalytické účinky na chemické látky typu  $\text{TiO}_2$ . Tyto fotokatalytické účinky pak využívá např. barvářský, respektive stavební průmysl např. ve fasádních nátěrech. V neposlední řadě a přibližně stejnou dobu se využívá desinfekčních účinků části UV záření, označovaného jako UVC. UVC záření má velmi silné baktericidní účinky a nejširší použití našlo v oblasti desinfekce (germicidní výbojky).

Zadání diplomové práce – využití UV záření při bělení textilií poskytuje široký prostor pro rozvinutí technologie expozice světelnými paprsky, rovněž pro vlastní měření výsledku bělení světelnými paprsky, a také pro měření poškození vláken vlivem bělení.

V teoretické části práce jsou popsány principy bělení, ať už oxidační a redukční, tak optické zjasňování a bělení světelnými paprsky. V této části rovněž lze nalézt makroskopický a chemický popis celulózy a přehled reakcí celulózy a vlastností s různými chemickými látkami. Rovněž lze v teoretické části nalézt popis principu fotokatalýzy s  $\text{TiO}_2$ , princip pevnostních zkoušek a nutné základy teorie barevnosti.

V experimentální části nalézáme vyhodnocení barevnosti v CIE xyz souřadnicích a vyhodnocení bělosti dle Bergmana, jak pro textilie bělené v prostředí čisté vody, tak ve fotokatalytickém prostředí  $\text{TiO}_2$ . Poškození celulózových vláken je vyhodnoceno jednak mechanickou zkouškou- pevností textilie, jednak chemickou cestou a to stanovením PPS a stanovením nerozpustného podílu celulózy. Z důvodu pozorování chování různých druhů textilií, jsou v práci použity rozdílné materiály s rozličnou dostavou, strukturou a jemností příze. Tato stanovení jsou provedena, jak pro bělené textilie světelným zářením, tak pro porovnání s klasickými technologiemi bělení.

Metoda bělení textilií v této diplomové práci je rozpracována pouze částečně. V experimentální části je pracováno se čtyřmi zdroji záření, různého výkonu.. Zdroje mají různé spektrální charakteristiky.

Způsob bělení textilií pomocí umělých zdrojů poskytujících UV záření má oporu v bělení pomocí slunečního záření. Ekologické výhody jsou nasnadě. Úspora

chemikálií, vody, jakož i energie jsou výhodou, jež nelze opomenout. Výhody z hlediska hygieny práce a tím i lepšího pracovního prostředí není nutné zmiňovat.

Další vývoj tohoto tématu by se asi měl ubírat nalezením vhodného zdroje a jeho intenzity, jakož i stanovení podmínek a technické řešení pro průmyslové využití. Nedílnou součástí tohoto problému bude tedy i identifikace vzniklé fotocelulózy z hlediska chemického.

Jediným tmavým bodem této metody je vliv na zdraví člověka, tzn. vliv na poškození očí a kůže. V mnoha vyspělých státech již byly vypracovány předpisy, určující dovolenou expozici UV záření, t.j. dávku záření, kterou může průměrný člověk obdržet za určitou dobu bez nebezpečí vyvolávání nepříznivých účinků (např. DIN 5050, DIN 5031, předpis ACGIH).

## 1. Celulóza

Nativní a přirozená celulóza tvoří v rostlinách stěny buněk. Je průvodní látkou všech suchozemských a vodních rostlin. Nejdůležitější rostlinné druhy z hlediska obsahu celulózy jsou uvedeny v následující tabulce: [1,10,25]

Tab.1:

Plodina/složení	bavlna	len	sisal	kapok	konopí	ramie	juta	dřevo
celulóza	87-92	64	66	50-65	67	69	64,5	až 50
vosky a tuky	0,4-0,5	1,5	0,3	0,5-0,7	0,7	0,3	0,5	až 90
minerál. látky	0,1	3,9	1,2	1,2	2,1	5,5	1,1	0,1
hemicelulóza	0,7	17	12	16	16	13,1	12,5	až 25
lignin	5-6	2	9,9	16	3,3	0,6	11,8	až 25
pektiny	0,5-0,7	1,8	0,8	1,1	0,8	1,9	0,2	0,5- 1,5
bílkoviny								1

Lze ji získat hlavně z vláken bavlny, vláken lnu, vláken sisalu, vláken kapoku, vláken konopí, vláken ramie a dále pak ze dřeva /hlavně smrkového a bukového/. Nativní bavlna je z chemického hlediska nejčistší celulózou ze všech rostlin. Veškeré hodnoty uvedené v této tabulce je nutné brát jako poměrné, záleží totiž na zralosti hmoty-vlákna, což je poměr průměru vlákna a lumenu. Hraniční hodnota zralosti je 1,05. Se zralostí hodnota roste.

### 1.1 Morfologie celulózových vláken – bavlny

Bavlněné vlákno má tvar podlouhlý podobný stužce se zřetelnými zákruty, jeho průměrná délka je 25-35mm a tloušťka 16-30  $\mu\text{m}$ . Příčný řez vlákna má ledvinkovitý tvar s patrným zploštělým kanálkem – lumen. Samotné vlákno se skládá z několika vrstev: vnější povrch, zvaný kutikula, který je složen z vosků a pektinů, bez jakékoliv struktury.

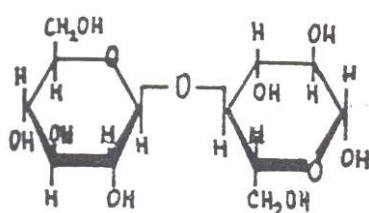
V kutikule a primární vrstvě je obsah těchto příměsí vysoký, může tvořit až 50% hmoty. Dále pak primární stěna je složena z mikrofibril o tloušťce cca 10 nm stěny, jež jsou nahodile orientovány. [11] Pod touto vrstvou se nachází další stěna, jejíž fibrily stoupají ve šroubovici pod úhlem 25-35°.

V další slupce, silné několik  $\mu\text{m}$ , jsou fibrily řazeny pod úhlem cca 25° vzhledem k podélné ose vlákna. V poslední vrstvě, která je obdobou primární stěny a jejíž tloušťka je menší než 0,1  $\mu\text{m}$ , jsou fibrily řazeny opět ve šroubovici. [11] Obě stěny jsou prostoupeny mikropóry.

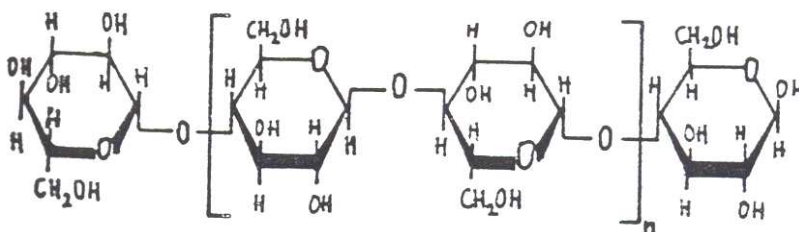
Morfologie ostatních celulóзовých vláken se liší pouze délkou vláken a orientací fibril, z čehož lze odůvodnit rozdílné pevnosti a tažnosti vláken.

## 1.2 Chemická struktura a modifikace celulózy

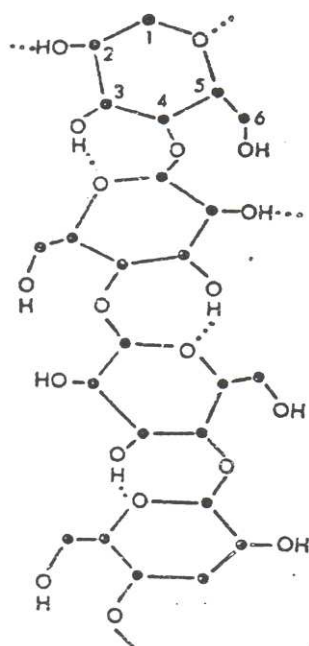
Základní stavební jednotkou polysacharidu celulóza je  $\beta$ -D-glukósa, která jako každá pyranosa má židličkovou konformaci. Navzájem jsou dvě monomerní jednotky propojeny tzv. glykosidickou vazbou na  $C_1$  jedné monomerní jednotky a  $C_4$  druhé monomerní jednotky, za vzniku molekuly vody. Takto vzniklá jednotka disacharidu se nazývá celobiosa. Celobiosa tvoří základní strukturní jednotku celulózy s periodou identity 1,03 nm. [11] Ohebnost molekulových řetězců je vzhledem ke konformacím monomerů a četným vodíkovým můstkům, jež jsou způsobeny třemi hydroxylovými skupinami takřka nulová. Vodíkové interakce nalézáme jak v podélném, tak v příčném směru, tedy jako interakci v linii řetězce, tak mezi řetězci navzájem. Na vláknu lze pozorovat při vysychání zakřivení, které vzniká vlivem struktury celulózy a tloušťky stěny. Přesný mechanismus není znám, je však velmi pravděpodobné, že se na konvoluci podílí změna lokalizace vodíkových můstků.



Obr.6 Celobiosa  
4-O- $\beta$ -D- glukopyranosyl-  
-D-glukopyranosa



Obr.7 Základní strukturní jednotka celulózy



Obr.8 Konformace celulóзовého řetězce

V celulóze lze nalézt krystalické a amorfni části řetězce, kde krystalické struktury se vyskytují ve čtyřech modifikacích. Prakticky veškeré reakce probíhají v amorfni struktuře, krystalické značně omezeně a nejvíce na povrchu. Podíl krystalické části řetězce je cca 70%, zatím co podíl v regenerované celulóze nebo odbourané celulóze je cca 40%. Celulosa I je uspořádána v monoklinické mřížce. Celulosa II vzniká působením louhu na nativní celulózu a nebo při regeneraci celulózy. Bývá také nazývána *alkalicelulózou*. Celulóza III vzniká působením kapal. amoniaku, nebo bezvodého metyl či etylaminu na celulózu I. Celulóza IV je produktem temperace v inertním prostředí.

Tab.2.

Krystalografická osa	Celulóza I	Celulóza II	Celulóza III	Celulóza IV
A (nm)	0,835	0,810	0,774	0,811
B (nm)	1,03	1,03	1,03	1,03
C (nm)	0,79	0,91	0,99	0,79
Úhel $\beta$ (°)	84	62	58	90

Vlastnosti nativní celulózy:

PPS >2000

$T_g = 220-245$

$\Lambda = 0,07 \text{ W/mK}$

$\rho = 1,54-1,59 \text{ g/cm}^3$

Vlastnosti odbourané celulózy:

PPS cca 1500

$\lambda = 0,03-0,17 \text{ W/mK}$

$\rho = 1,58-1,63 \text{ g/cm}^3$

### 1.3 Rozpustnost celulózy [10,11,23,25]

1/ rozpustnost v minerálních kyselinách: HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

2/ vodné roztoky anorg. solí: LiCl, ZnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

3/ vodné roztoky hydroxidů: LiOH, NaOH, NaOH-ZnO, atp.

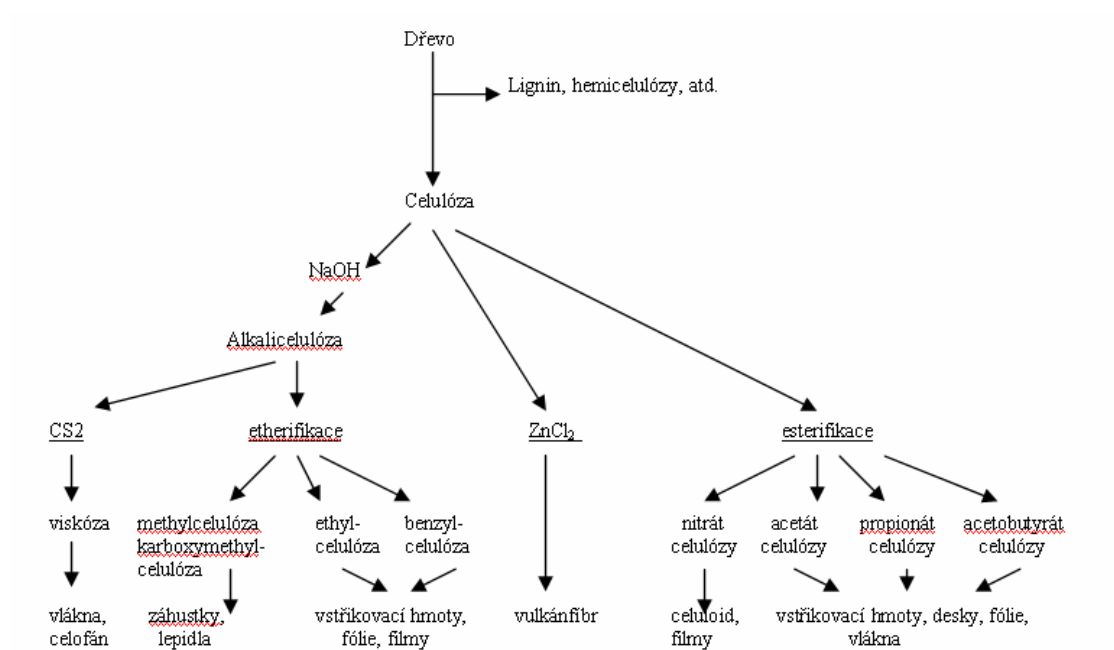
4/ vodné roztoky kvarterních bází: NH<sub>4</sub>OH, trimetylbenzilamoniumhydroxid atp.

5/ komplexní sloučeniny: cuoxam-hydroxid tetraaminměďnatý, cuen- hydroxid

bis(etylendiamin) měďnatý, cadoxen- dihydroxidtri(etylendiamin) kademnatý, atp.

6/ bezvodé systémy: MA+DMS, jodidy v kapal. amoniaku.

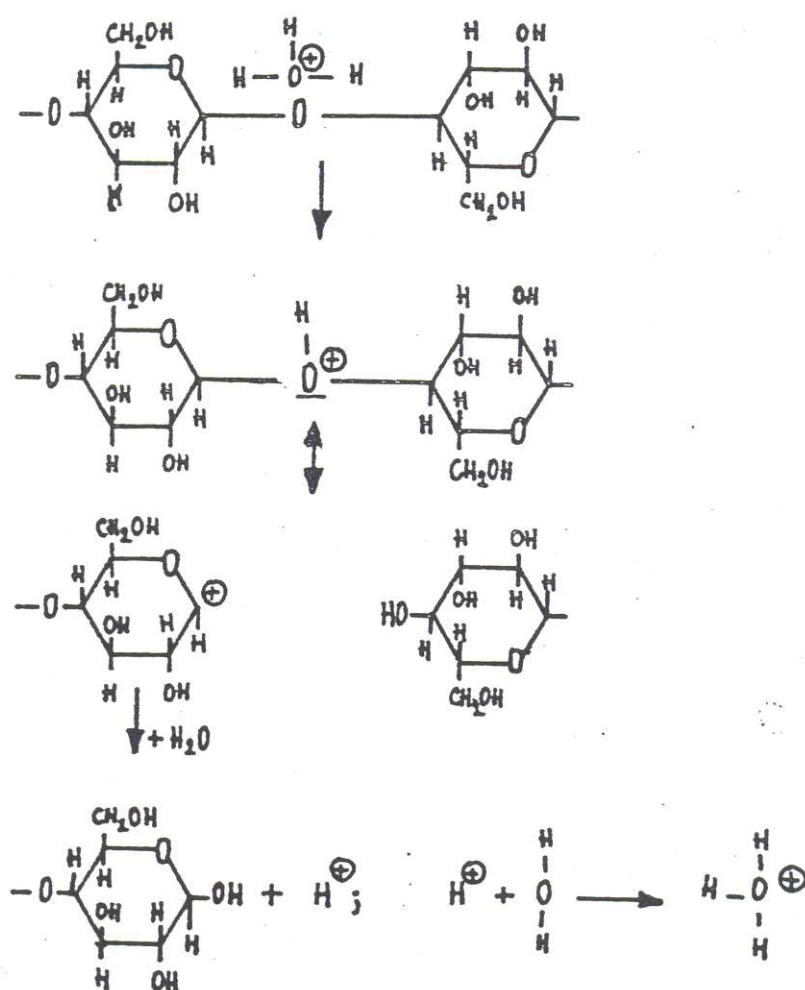
## 1.4 Chemické reakce celulózy



Obr.9 Schéma vzniku derivátů celulózy [19]

### 1.4.1 Působení kyselin na celulóзовé řetězce (HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [11,14,25]

Dochází k degradaci řetězce heterogenní reakcí a vlivem rušení vodíkových můstků může docházet k likvidaci makromolekulárního řetězce na tzv. *hydrocelulózu* a štěpení glykosidických vazeb až na D-glukósu.



/1/



## 1.4.2 Působení kapalného amoniaku a hydroxidu sodného na celulózu [11]

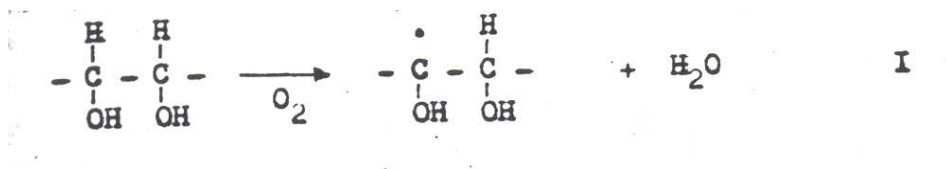
### 1.4.2.1 Působení amoniaku

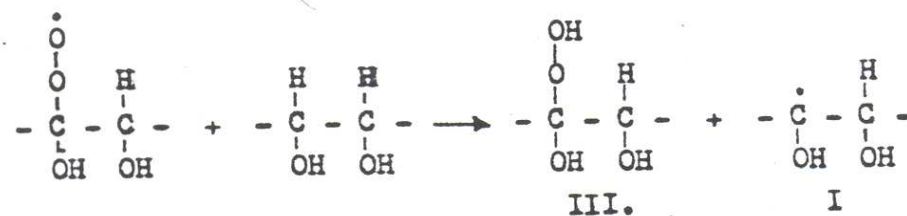
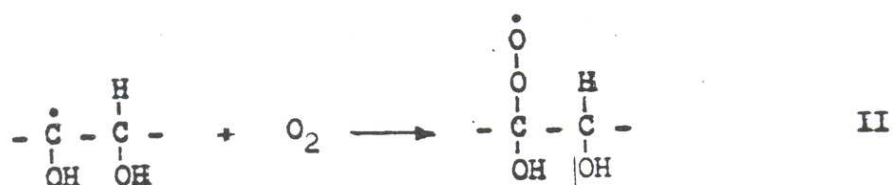
Dochází k poklesu krystalinity vlivem rozrušení vodík. můstků na C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>. Lze pozorovat zvýšenou orientovanost krystalitů a zrovnoměrnění nadmolekulární struktury, a částečné přeměně modifikace I na modifikaci III.

Dochází tedy pouze ke zvýšení hodnot mechanických vlastností - pevnost v tahu, snížení srážlivosti.

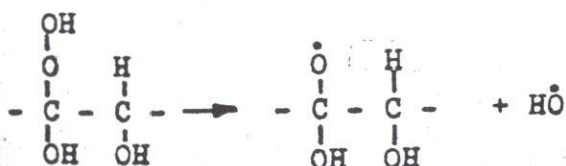
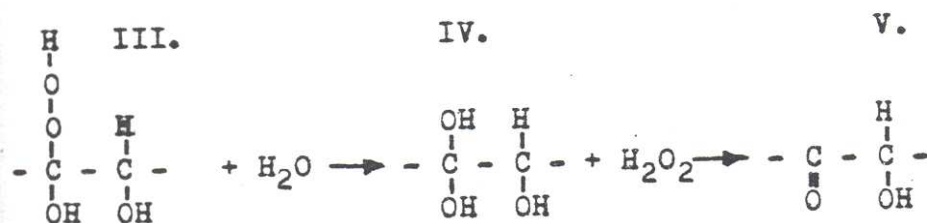
### 1.4.2.2 Působení NaOH

Dochází ke zbobtnání v pravém slova smyslu, kdy se zvětšují velikosti mikrofibril, snížení krystalinity, zvýšení orientovanosti krystalitů a přeměně modifikace I na modifikaci II. S tím souvisí přístupnost celulóзовého řetězce k dalším reakcím a následně lze celulózu pouhým vzdušným kyslíkem degradovat. Jedná se o radikálovou reakci. V praxi se používá rozpustnosti, resp. nerozpustnosti v NaOH ke stanovení tzv. α-celulózy (nerozp. podíl nativní celulózy v 17,5% roztoku NaOH). Dále lze na tomto základě rozlišit β-celulózu (rozpuštěný podíl v 17,5% roztoku NaOH, jež lze srazit v kyselém prostředí) a γ-celulózu, jež se stanovuje nepřímo, neboť je v 17,5 % roztoku NaOH dokonale rozpustná.





/2/



#### 1.4.3 Oxidace celulózy [13]

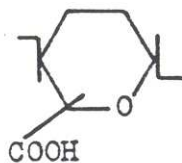
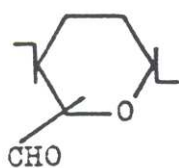
Produkty vznikající oxidačními procesy v molekule celulózy označujeme souhrnným názvem oxixelulóza. Oxixelulózy se vyznačují poklesem PPS a přítomností aldehydových, ketonových a karboxylových skupin.

### 1.4.3.1 Oxidace nespecifickými činidly

/specifické činidlo pro polohu 2,3 -  $\text{HIO}_4$ , chlornany, chromany, peroxidy, borhydridy, manganistany/

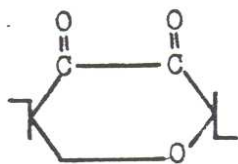
Dochází k oxidaci OH skupin druhého a třetího uhlíku glukóзовé jednotky.

#### 1.4.3.1.1 Oxidace vedoucí na karbonylovou nebo karboxylovou /oxidující/ skupinu v poloze 2, 3



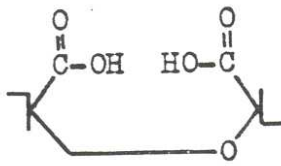
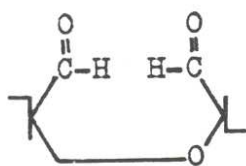
/3/

#### 1.4.3.1.2 Oxidace vedoucí na ketoskupinu /redukující/



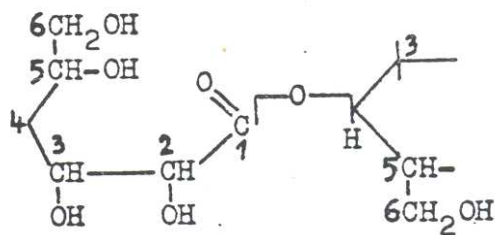
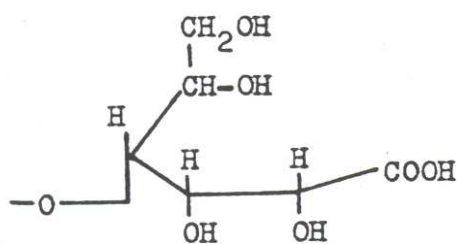
/4/

#### 1.4.3.1.3 Oxidace vedoucí k rozštěpení řetězce mezi uhlíky v poloze 2, 3



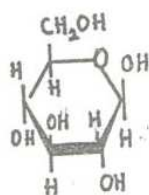
/5/

#### 1.4.3.1.4 Oxidace vedoucí ke vzniku esteru celulózy



/6/

#### 1.4.3.1.5 Oxidace vedoucí k rozštěpení glykosidické vazby – depolymerace

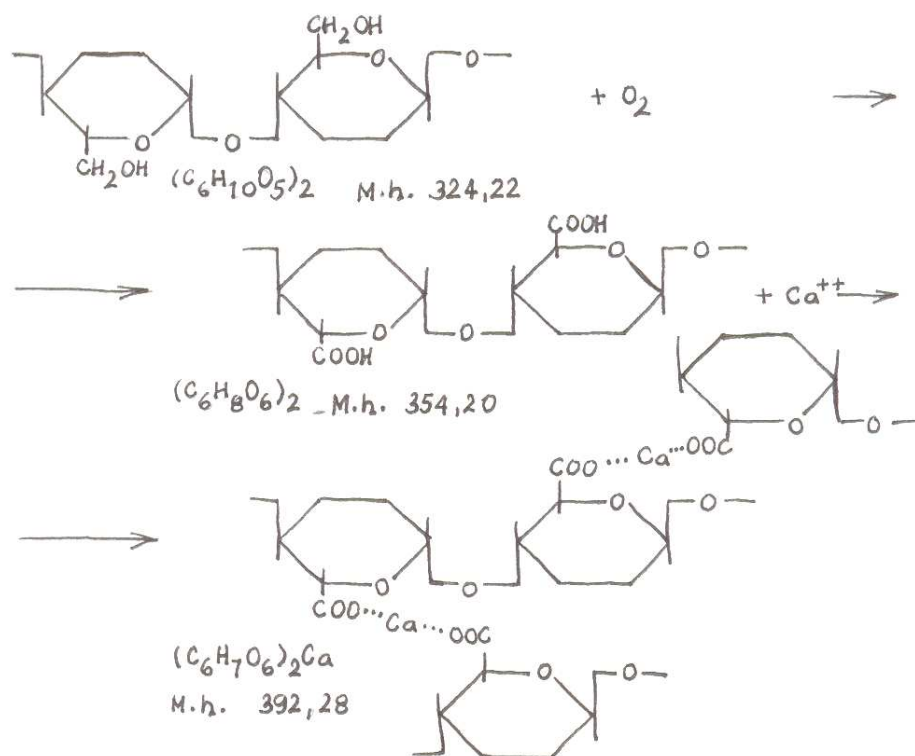


$\beta$ -D-glukopyranosa

/7/

#### 1.4.3.2 Oxidace působící specificky na C<sub>6</sub> glukopyranosové jednotky při T<sub>max</sub> 25 °C čínidlem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [14]

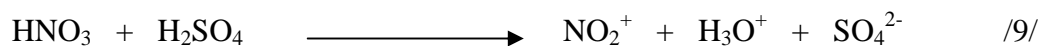
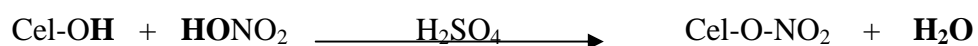
Takto získaná oxixelulóza obsahuje min. 12% karboxylových skupin a je používána ve formě soli jako hemoseptický preparát



/8/

#### 1.4.4 Esterifikace-nitrace celulózy [19]

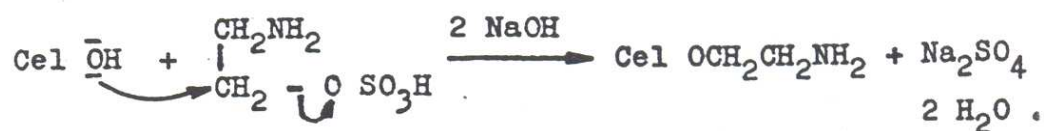
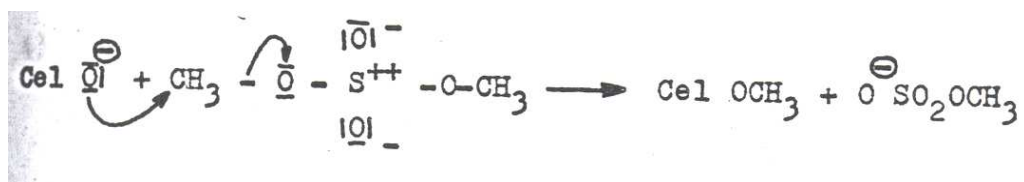
Nitrocelulóza je ve formě do 12,5% N známa jako celuloid nebo kolodium, s vyšším obsahem dusíku je známa jako střelná bavlna



#### 1.4.5 Chemické textilní modifikace celulózy vzniklé alkylací [11]

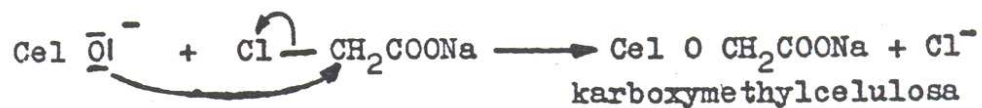
/nejreaktivnější skupinou je  $OH^-$  na  $C_2$ /

#### 1.4.5.1 Reakce se sulfáty - výroba metylcelulózy



/10/

#### 1.4.5.2 Reakce s alkylhalogenidy - alkylace

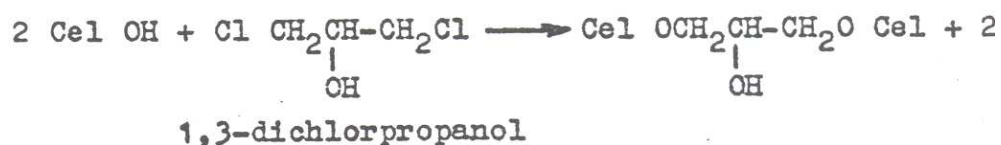


- benzylace

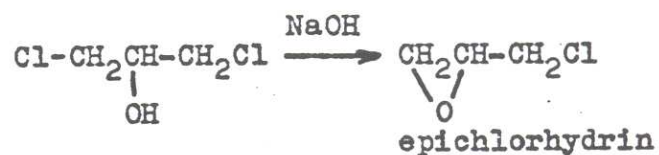


/11/

### 1.4.5.3 Reakce c epichlorhydrinem, nebo 1,3 dichlorpropanolem



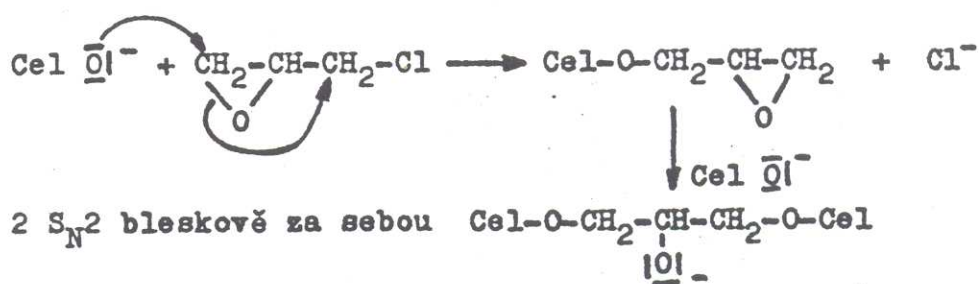
V alkalickém prostředí:



HCl

/12/

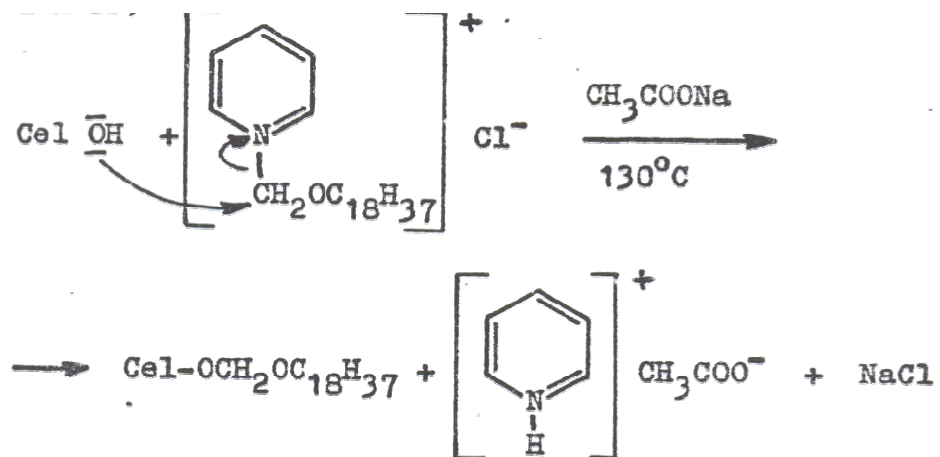
Při reakci epichlorhydrinu s celulózą v alkalickém prostředí proběhnou pravděpodobně v první fázi dvě S<sub>N</sub>2 substituce rychle za sebou (úprava Bel-O-Fast)



/13/

#### 1.4.5.4 Reakce celulózy s pyridinovými sloučeninami

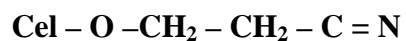
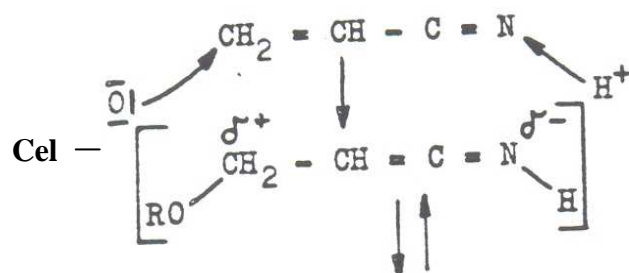
/hydrofobní úprava/



/14/

#### 1.4.5.5. Reakce s akrylonitrilem

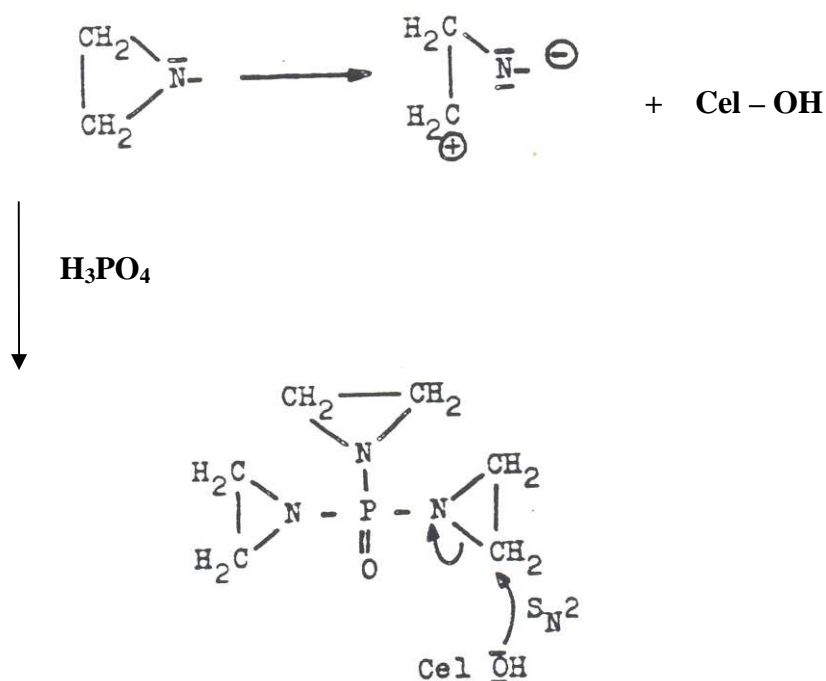
/antimikrobiální úprava/, v alkalickém prostředí, 55-60°C



/15/

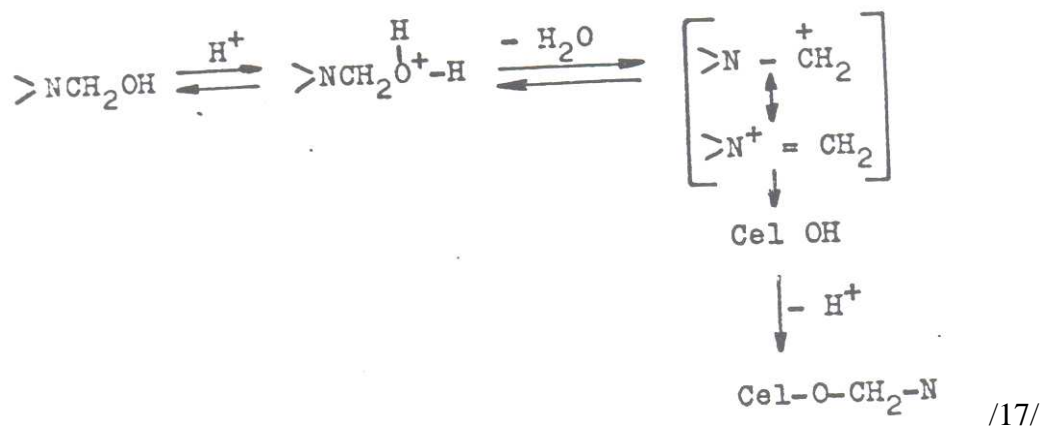


#### 1.4.5.6 Reakce s etyleniminovými reaktanty

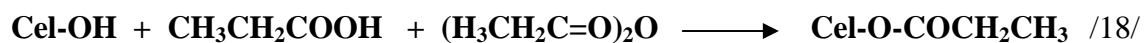


/16/ /nehořlavá a nemačková úprava/

#### 1.4.5.7 Reakce s N-hydroxymetyl reaktanty - zesíťování celulózových řetězců

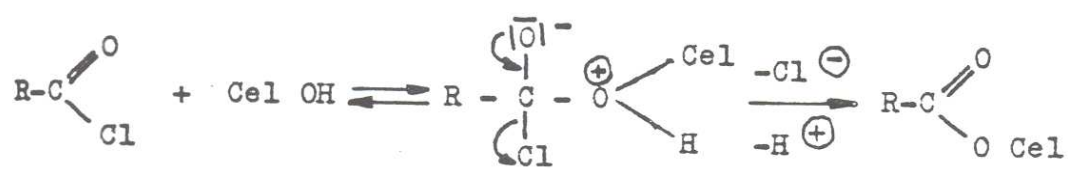


#### 1.4.5.8 Reakce s karboxylovou kyselinou a jejím anhydridem /propionát celulózy/



#### 1.4.6 Chemické textilní modifikace celulózy vzniklé acylací

##### 1.4.6.1 Esterifikace chloridy kyselin



/19/

##### 1.4.6.2 Esterifikace hydrogenfosforečnanem diamonným

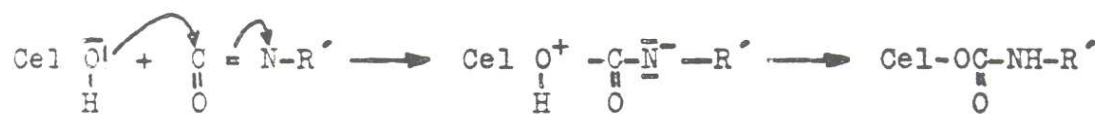
/nehořlavá úprava/



/20/

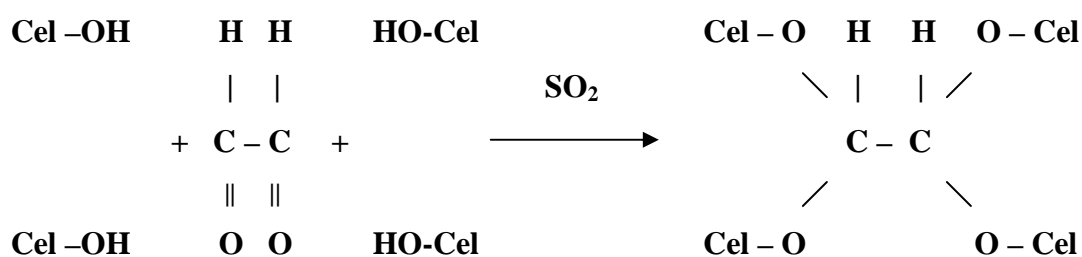
### 1.4.6.3 Adice alkylisokyanátu

/vodoodpudivá úprava/



/21/

### 1.4.7 Chemické textilní modifikace celulózy vzniklé acetalizací



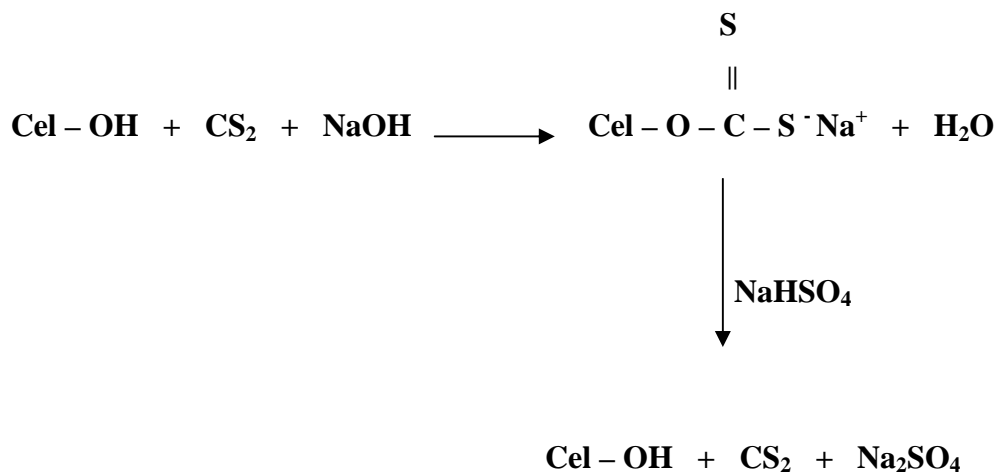
/22/

### 1.4.8 Chemické textilní modifikace celulózy vzniklé působením NaOH,

Na<sub>2</sub>S nebo CS<sub>2</sub> na celulózu [23]

/ xantogenát celulózy/

Reakce při přípravě viskózového hedvábí



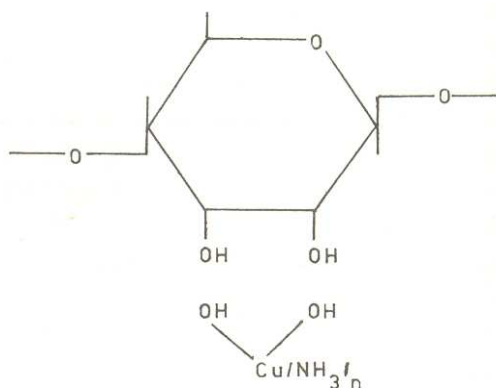
/23/

### 1.4.9 Chemické textilní modifikace celulózy vzniklé působením

#### Schweitzerova činidla [23]

/měďnaté hedvábí, podstata stanovení PPS v kuoxamu/

Rozpuštění celulózy reakcí s hydroxidem amonno-měďnatým, připraveným ze síranu měďnatého a amoniaku. Zvlákňování se provádí v kyselé srážecí lázni.



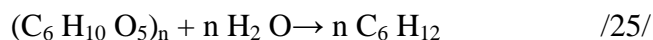
/24/

## 1.5 Rozklad celulózy chemickými vlivy [25]

### 1.5.1 Rozklad kyselinami

#### 1.5.1.1 Rozklad kyselinami za současného bobtnání / zředěné kyseliny/

/ rozpad polysacharidického řetězce na glukózu za současného příjmu vody/



Rozklad probíhá přes řadu meziproduktů (hydrocelulózu, celodextriny, oligosacharidy, celobiózu) až na glukózu, proces probíhá z povrchu dovnitř struktury, celulóza si zachovává během procesu vláknitou strukturu.

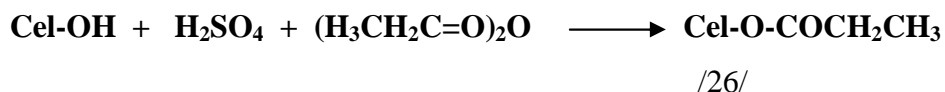
#### 1.5.1.2 Hydrolýza koncentrovanými kyselinami

/ hydrolýza např. 60%  $H_2SO_4$ , nebo  $HCl$  s koncentrací nad 40%, nebo acetolýza/

Proces probíhá v celé hmotě, hydrolýza celulózy probíhá za bobtnání velmi rychle, viskozita vzniklého roztoku postupně v čase klesá až roztok ztratí koloidní charakter.

Při hydrolýze  $H_2SO_4$  vznikají přechodně i sulfáty.

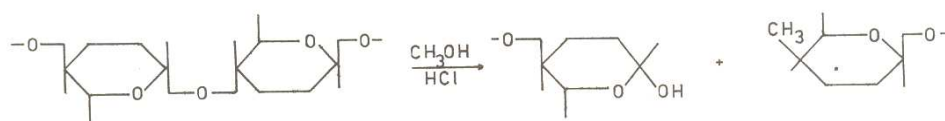
Rovnice acetolýzy: ( reakce kys. sírové a anhydridu kys. octové), vedle acetolýzy probíhá i degradace



Tato reakce umožňuje z produktů hydrolýzy zmýdlněním připravit celodextriny a oligosacharidy.

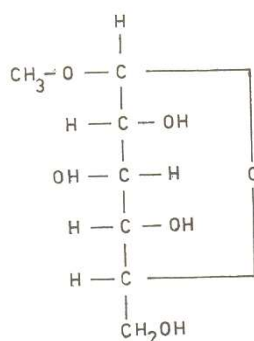
## 1.5.2 Alkoholýza celulózy

Rozklad celulózy vlivem alkoholu v kyselém prostředí



/27/

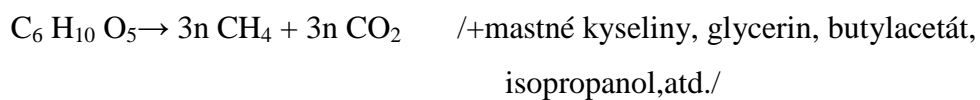
současně probíhá metylace na glykosidickém hydroxylu glukózového zbytku



/28/

## 1.5.3 Enzymatický rozklad celulózy

Vlivem enzymů (celuláza a celobiáza) dochází k rozpadu celulózy až na jednoduché produkty. Celuláza nejprve odbourává celulózu na celobiózu a celobióza je následně odbourána celobiázou na glukózu. Glukózu pak lze odbourat např. metanolovým kvašením pomocí bakterií.



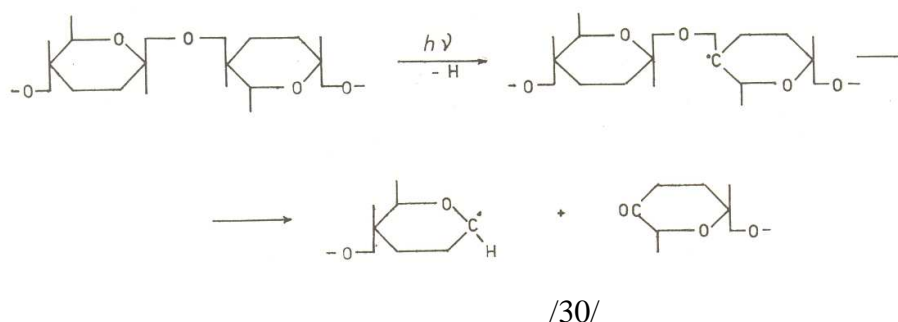
/29/

### 1.5.4 Rozklad celulózy radioaktivním zářením

Radioaktivní záření může vlivem jistých podmínek vyvolat u celulózy zesíťení molekul a nebo naopak úplnou degradaci.

Jako zdroj  $\gamma$ -záření lze použít Co 60 nebo Cs 134, které působí ve hmotě a v celé délce vlákn.

Záření vyvolá odštěpení radikálu vodíku, a v případě nepřítomnosti akceptoru nastává intramolekulární štěpení



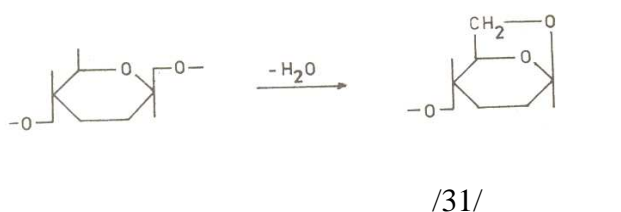
### 1.5.5 Termický rozklad celulózy

Viditelný rozklad nastává při 160°C, krátkodobě bez známky zuhelnatění snese 300°C, ovšem jen dlouhodobým zahříváním při teplotě nad 100°C se již mění fyzikální a chemické vlastnosti

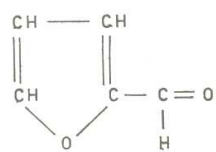
Termický rozklad tedy lze rozdělit na : 1/ dehydrataci

2/ hoření produktů vzniklých při dehydrataci

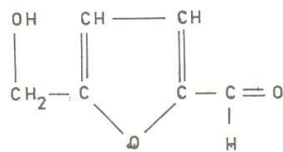
- lze provést termický rozklad celulózy bez přístupu vzduchu za sucha při 275°C- suchá destilace /vznikají všechny plynné frakce jako např. metan, oxid uhličitý, uhlík, aceton, etan a dehet/



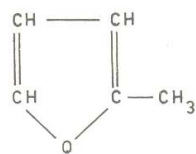
-významné produkty suché destilace obsažené v dehtu:



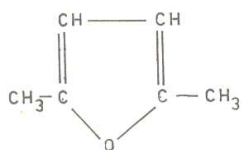
furfural



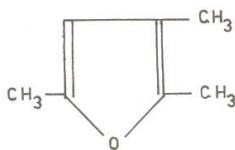
5-hydroxymetyl-2-furaldehyd



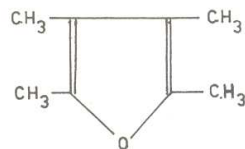
metylfuran



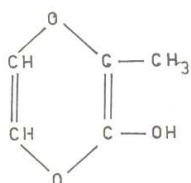
2,5 - dimetylfuran



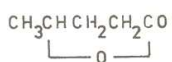
trimetylfuran



tetrametylfuran



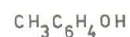
Maltol



valerolakton



fenol



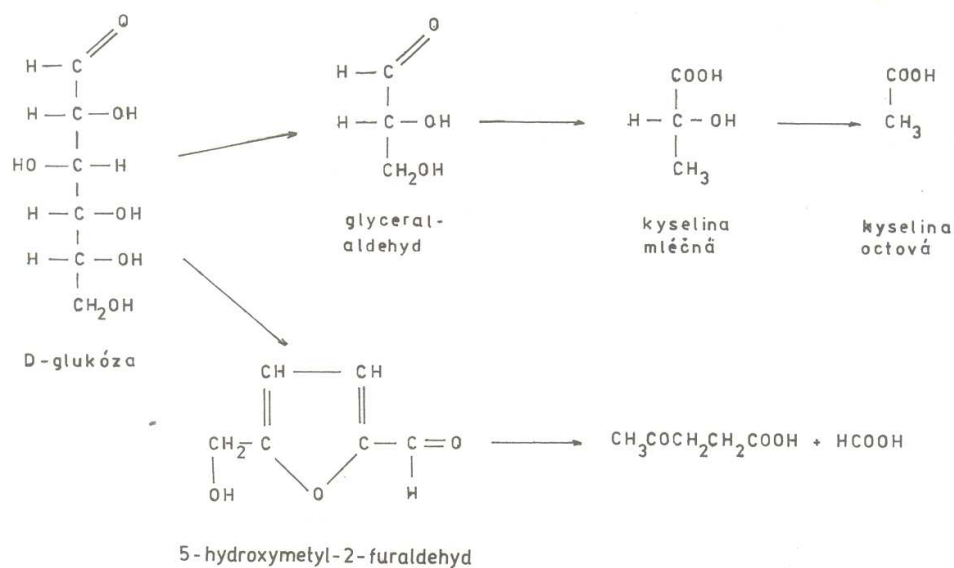
kresol /o,m,p/



## 1.5.6 Rozklad celulózy alkáliemi

### 1.5.6.1 Rozklad alkáliemi

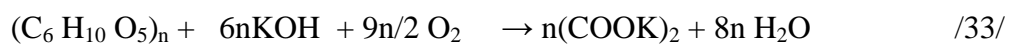
Rozklad s koncentrovanými roztoky alkálií bez přístupu vzduchu vede na řadu kyselin, respektive jejich solí.



/32/

### 1.5.6.2 Tavení s alkáliemi

Reakce pro výrobu kyseliny šťavelové a několika dalších při 280°C



## 2. Způsoby bělení

Účelem bělení textilií je zvýšení bělosti buď odstraněním všech barevných substancí a nežádoucích příměsí vláken, nebo jejich převedením na bezbarvou formu. Operace bělení tedy odstraňuje barevné substance, které nebyly odstraněny při vyvářce u přírodních vláken, nebo u syntetických vláken, kde mohou být obsaženy z jejich výroby. Bělení tedy neodstraňuje úplně příměsi.

Lze tedy rozlišit čtyři druhy bělení dle povahy procesu (povahy činidel):

- 1/ oxidační bělení - jež se používá pro textilie celulóзовého typu
- 2/ redukční bělení - používá se pro textilie tvořené vlákny živočišného původu
- 3/ optické zjasňování - založeno na principu fluorescence
- 4/ bělení UV zářením - prakticky nejstarší metoda bělení, založená na principu degradace barevných komponent zářením
- 5/ kombinace způsobů bělení - většinou se kombinuje oxidační nebo redukční způsob bělení s optickým zjasňováním, lze rovněž kombinovat např. bělení manganistanem draselným s dithioničitanem sodným

Procesem bělení se má dosáhnout při maximální smáčivosti a rychlosti nasákavosti, uspokojivé bělosti, hospodárnosti procesu, jakož i minimálního poškození vláken.

### 2.1 Oxidační bělení

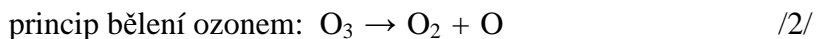
Bělení bavlny a jiných celulóзовých vláken se provádí oxidačním způsobem, a to buď pomocí aktivního chlóru, nebo pomocí aktivního kyslíku. Oxidační bělení poskytuje stálejší, resp. trvanlivější, barevné komponenty se rozštěpí v bezbarvé tak, že se vytvoří bezbarvé snadno vypratelné zplodiny. Tímto je zajištěna nevratnost barevného odstínu.

Z oxidačních činidel, jež jsou použitelná v praxi je nutné vyjmenovat tyto:

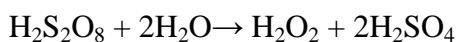
*Ozon, peroxid vodíku, peroxid sodíku, boritan sodný, manganistan draselný, chlór, kyselina chlorná, chlornany, respektive chlorové vápno a chlornan sodný, chloristan sodný, a organické deriváty aktivního chlóru jako např. p-toluensulfchloramid sodný.*

Rovnice vzniku a bělicí principy některých bělicích oxidačních činidel:

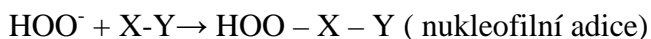
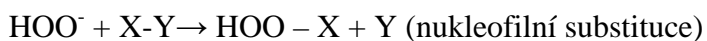
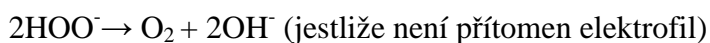
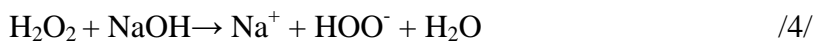
### 2.1.1 Bělení ozonem [9]



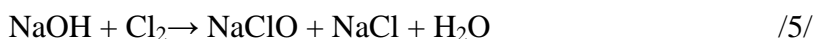
### 2.1.2 Bělení peroxidem [5]



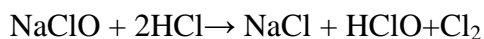
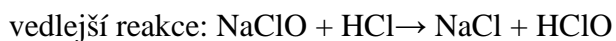
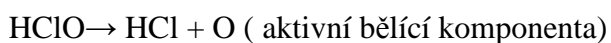
princip bělení peroxidem:<sup>7)</sup>



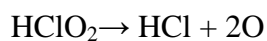
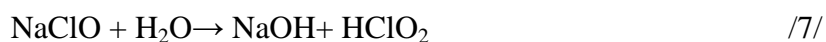
### 2.1.3 Bělení chlornanem [7]



princip bělení chlornany:



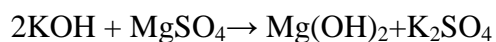
### 2.1.4 Bělení chloritany [7]



### 2.1.5 Bělení manganistanem [5]



princip bělení manganistanem:



Na průběh bělení mají vliv tyto podmínky:

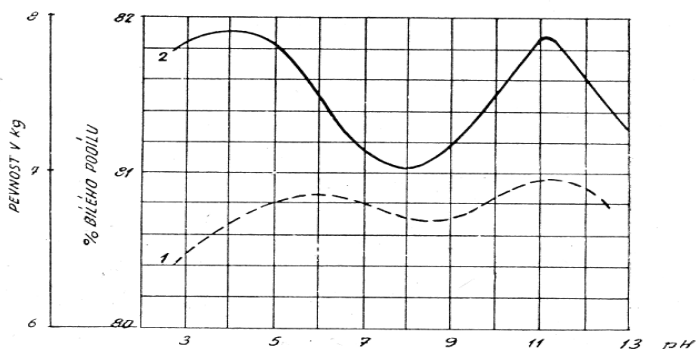
- *koncentrace aktivní složky*
- *hodnota pH*
- *teplota lázně*
- *dobu bělení*
- *stav běleného materiálu*

Pro výběr vhodné bělicí technologie je nutno brát v úvahu druh materiálu, požadovaný stupeň vybělení a poškození vláken.

#### 2.1.2.1 Chemie bělení bavlny peroxidem vodíku

Bělení peroxidem vodíku provádíme v lázni, jež je složena z vodného roztoku peroxidu vodíku, roztoku louhu jež zaručuje zásadité pH a stabilizátoru.

Samotný roztok peroxidu nemá žádné bělicí účinky. Je stálý, rozklad téměř vůbec neprobíhá. Rozklad však může nastat reakcí s kovy, zvláště těžkými a jejich sloučeninami. Chová se jako slabá kyselina kde  $K_{20}=1,78 \cdot 10^{-12}$ , což tedy znamená, že okyselením peroxidické lázně zastavíme rozklad a tím i bělení.

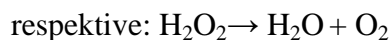
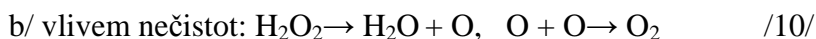
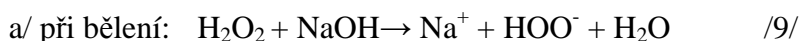


Obr.1 Stupeň vybělení a pevnost bavlněné příze bělené peroxidem vodíku při různých hodnotách pH.

křivka 1-pevnost v tahu, křivka 2- stupeň vybělení (% bílého podílu)

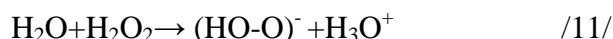
Rozklad peroxidu tedy regulujeme jednak úpravou pH lázně a jednak přidavkem stabilizátorů, jež zrovnoměňují rozklad v čase.

Rovnice rozkladu peroxidu vodíku: [7]



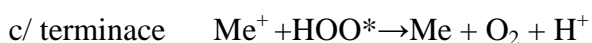
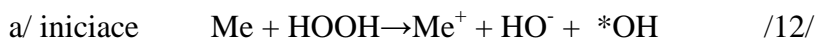
Peroxid vodíku v nedisociovaném stavu nemá bělicí účinky.

Disociace probíhá dle schématu:



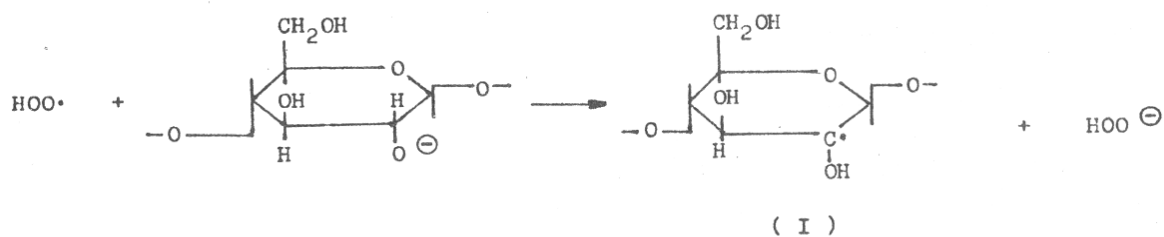
Peroxidové aniony však neoxidují celulózu. Peroxid vodíku má značnou aktivační energii vazby cca 210 kJ/mol a tuto nelze dosáhnout ani varem ve vodném roztoku. Homolytický (katalyzovaný) rozklad peroxidu vodíku, je možný za působení katalyzátorů - kovů nebo jejich iontů, jako například: Fe, Cu, Mn, Os, atd.

Tento proces lze popsat následovně:

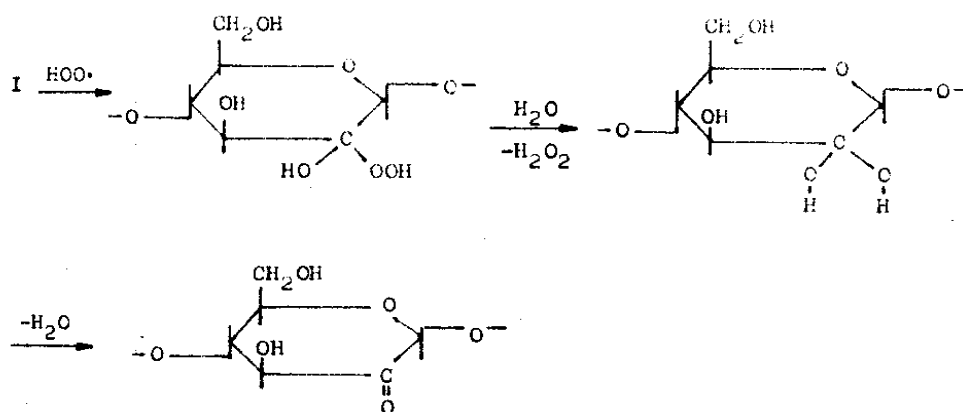


Hydrogenperoxidový radikál v rovnici 17b je silně agresivní pro molekulu nativní celulózy.

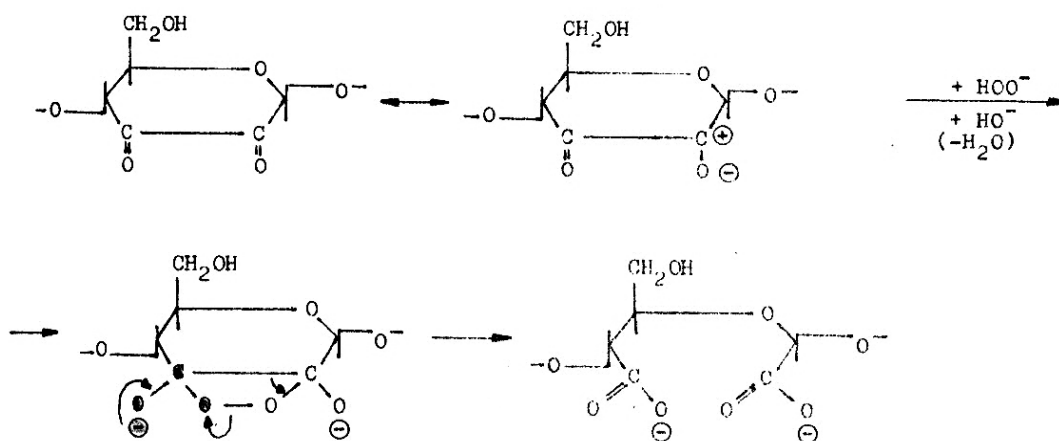
Reakce probíhá takto:



/13/



Naproti této skutečnosti stojí fakt, že hydrogenperoxidový iont neatakuje nativní celulózu. Celulózové vlákno poškozené předešlými předúpravami, tzn. že na nejreaktivnějších uhlíkových atomech (atomy č.2 a 3 glukopyranózového cyklu) existují karbonylové skupiny reagují i tímto iontem, a to takto:



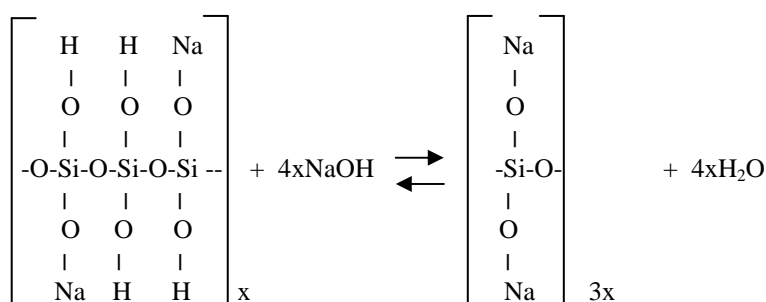
/14/

Pro zabezpečení správného bělení je důležité, aby lázeň byla aktivní a stabilní. Znamená to tedy, že v lázni musí být dostatečná koncentrace hydrogenperoxidových iontů po celou dobu bělicího procesu, a musí mít rovnoměrný časový průběh. K tomuto účelu se v bělicím peroxidovém procesu používají stabilizátory.

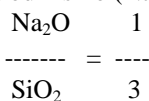
Stabilizátory mají tuto funkci: 1/ Stabilizují peroxid vodíku v soustavě.

2/ Potlačují tvorbu radikálu  $\text{HOO}^*$

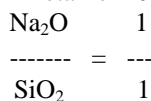
Nejstarším prostředkem pro ochranu peroxidové lázně je „vodní sklo“. Vodní sklo převedené na metakřemičitan sodný udržuje alkalitu lázně. Svou porézní strukturou – mřížkou obklopují kationt Fe a tím blokuje tvorbu hydrogenperoxidových radikálů.



Vodní sklo ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

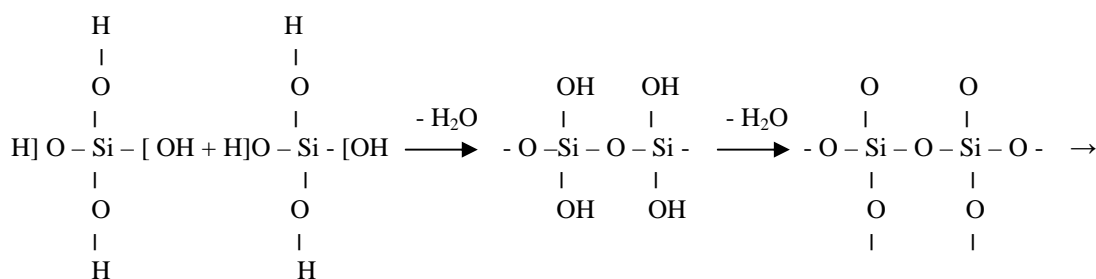


metakřemičitan ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )<sub>x</sub>



/15/

Hlavním nedostatkem je snadná dehydratace, a tím způsobená špatná rozpustnost ve vodě a vypratelnost.



→  $(\text{SiO}_2)_3\text{O}$

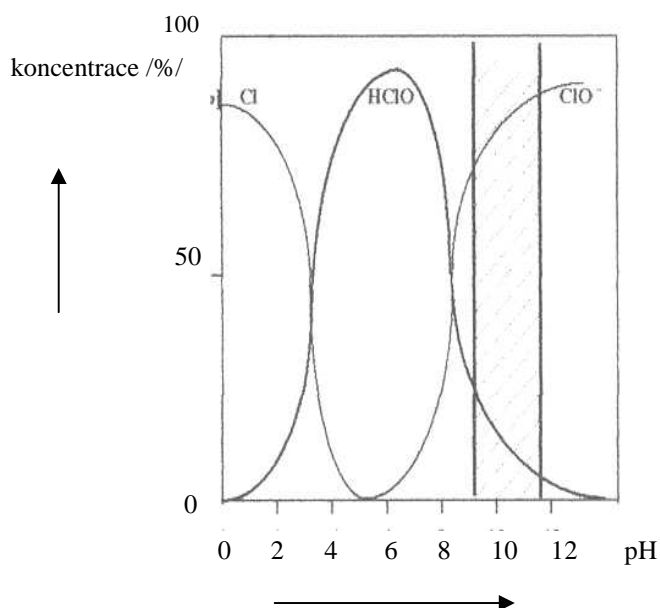
/16/

Dalšími možnými stabilizátory mohou být:

- 1/ komplexotvorné sloučeniny - polyaminokarboxylové a polyoxykarboxylové kyseliny
- 2/ dispergační prostředky - sulfonové a alkylsulfonové kyseliny, deriváty vyšších karboxylových kyselin
- 3/ org. sloučeniny jako tanin, amylosa, dextrin, želatina, bílkovinné deriváty
- 4/ anorg. látky - křemičitan hořečnatý, fosforečnan trisodný, hydrogenfosforečnan sodný

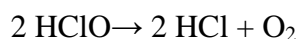
### 2.1.3.1 Chemie bělení bavlny chlornany [7]

Nejčastější surovinou pro přípravu chlornanového bělení je chlornan sodný. Nejlepší rozmezí pH pro bělení je v intervalu od 10-11,5. Vzhledem k tomu, že HClO je slabou kyselinou, kde  $K_{20} = 3,7 \cdot 10^{-8}$ , není při tomto pH koncentrace  $\text{ClO}^-$  vysoká a bělení tak probíhá bez poškození. HClO je rovněž termicky nestabilní.



Obr.2 Složení chlornanové lázně v závislosti na pH.

Rovnice vystihující rozklad chlornanu sodného a vznik bělící komponenty :



Pokud není v lázni udržováno pH a pH klesá, dochází k této reakci:

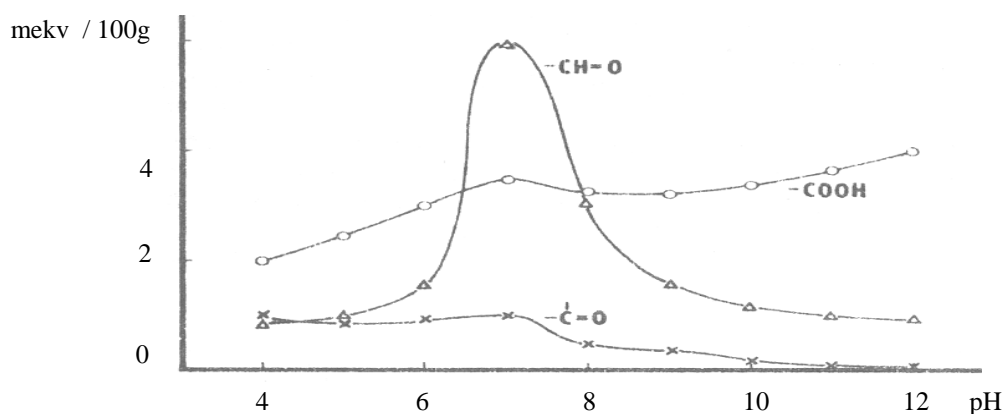


V oblasti vyšších teplot a vyšších koncentrací probíhá i disproportionace:

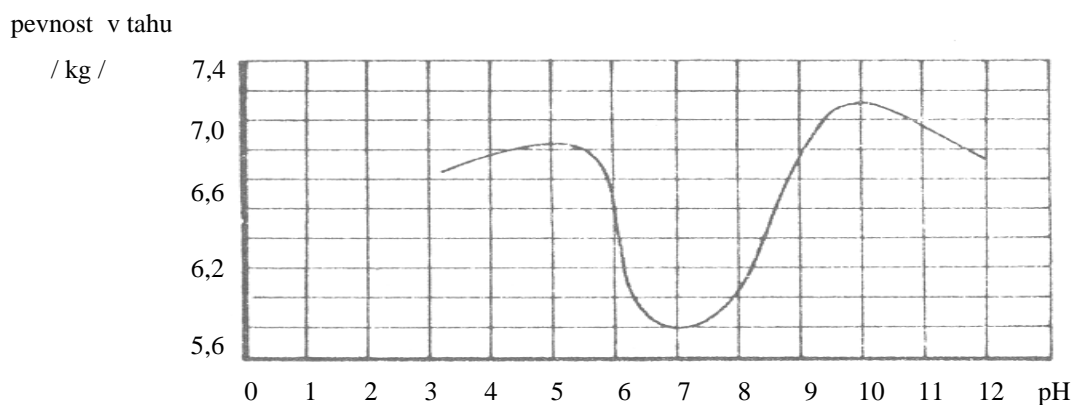


Vzhledem k tomu, že může probíhat v lázni chlorace a tím může být poškozeno vlákno, musí se provádět antichlorace, z důvodu odstranění zbytků lázně.





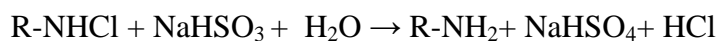
Obr.3 Vliv pH při bělení NaClO na tvorbu funkčních skupin v celulóze [9]



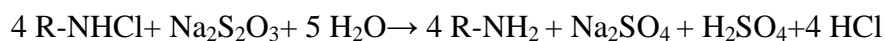
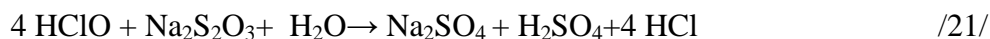
Obr.4 Pevnost bavlněné tkaniny v závislosti na pH při chlornanovém bělení [9]

Pro odstranění zbytků aktivního chloru se používají v zásadě dvě reakce:

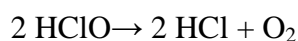
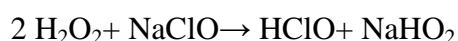
a/ za studena



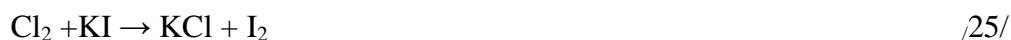
b/ po předchozím okyselení HCl nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



c/ peroxidem vodíku v alkalickém prostředí (dvoustupňové bělení) [ 9]



Ke stanovení účinnosti roztoku NaClO (stanovení aktivního chloru) se nejčastěji používá nepřímá titrace: [ 27]



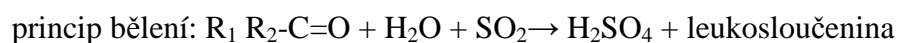
## 2.2 Redukční bělení [5]

Pro vlákna živočišného původu využíváme převážně redukčního způsobu bělení, jež není tak trvanlivé jako bělení oxidační. Je to způsobeno bezbarvými leukosloučeninami redukovanými bělicími prostředky, které bývají těžce rozpustné ve vodě a tudíž těžce vypratelné. Zůstávají tedy ve vláknech a proto takto bělená vlákna mohou opět vzdušným kyslíkem oxidovat na barevnou formu.

K bělení v praxi lze použít tyto redukční prostředky:

*Oxid siřičitý, kyselina siřičitá, hydrogensiřičitan sodný, dithioničitan sodný.*

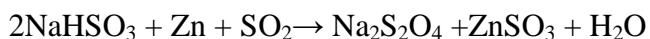
### 2.2.1 Bělení oxidem siřičitým [20]



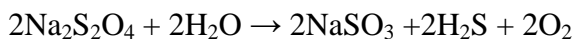
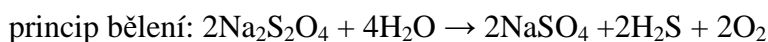
### 2.2.2 Bělení siřičitany [20]



### 2.2.3 Bělení dithioničtanem sodným



/29/



Podmínky, jež mají vliv na bělení redukčním způsobem jsou tyto:

*hodnota pH*

*doba bělení*

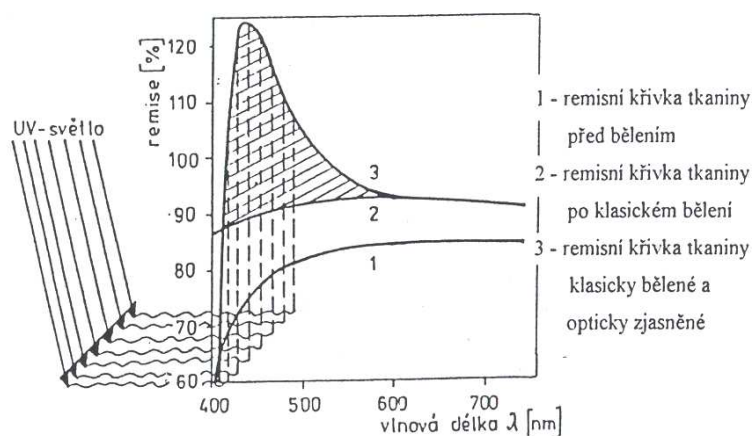
*koncentrace bělicího prostředku*

*poškození vláken*

Tento typ bělení vyžaduje velmi intenzivní praní, aby se zamezilo zpětnému žloutnutí textilie.

### 2.3 Optické zjasňování [27]

Principem optického zjasňování je jev zvaný fluorescence. Naklocováním textilie látkou s opticky zjasňujícím účinkem dochází k absorpci UV záření ( $\lambda = 330\text{--}400\text{ nm}$ ) a jeho převodu na záření VIS v oblasti modrofialového světla ( $\lambda = 430\text{--}450\text{ nm}$ ). Takto vytvořená běl je vysoce brilantní. Efekt zjasnění se posuzuje objektivně nebo subjektivně. Přípravky, které se pro tyto účely používají musí být bezbarvé a dobře „zatahovatelé na vlákno“ a mít výbornou stálost ve vybarvení. Vyžaduje se i chemická odolnost, tzn. stálost v kyselinách a zásadách, stálost při praní a na světle. Přísady určené pro kombinované bělení musí mít odolnost vůči dané bělicí lázni. Na obrázku č.5 jsou patrné výsledky různých způsobů bělení textilií.



Obr. 5 Remisní křivky různě bělených textilií.

## 2.4 Bělení slunečním zářením

Účinkem slunečních paprsků na vlhká lněná vlákna se rozkládají přírodní barviva a vlákna se vybělí. Předpokládá se, že vlivem UV záření dochází ke vzniku peroxidu vodíku a tím vlastně dochází k bělení.

Rovnice vzniku peroxidu vodíku:



Rovněž je znám názor, že za přítomnosti UV záření a vlhkosti dochází k nevratné degradaci barevných sloučenin. I při tomto procesu však dochází ke vzniku zplodin celulózy, tzv. fotocelulózy, což je obdoba oxixelulózy vzniklá fotochemickou cestou a lze ji nalézt na povrchu vlákna.

### 3.0 Elektromagnetické záření

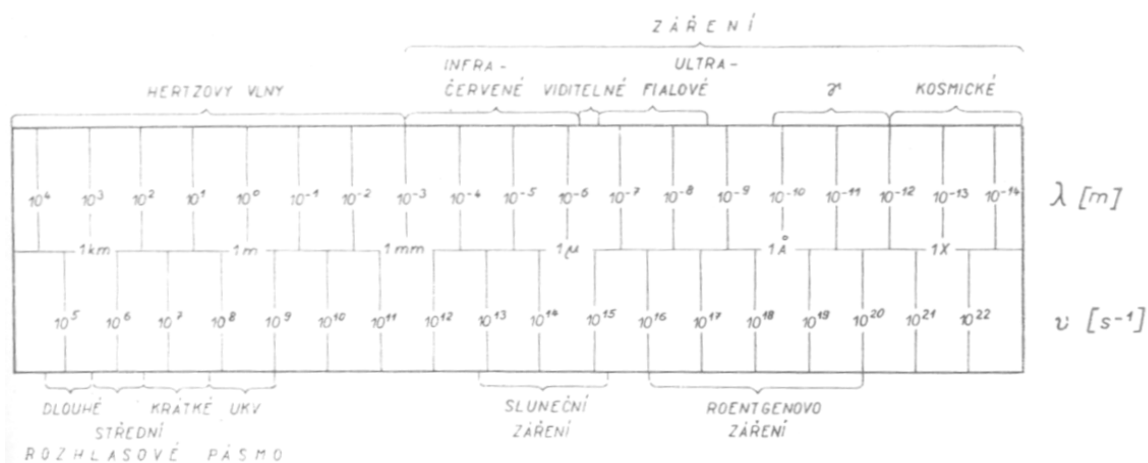
V diplomové práci jsou použity metody, které pro zkoušení produktů používají část viditelného a ultrafialového záření. Také fotokatalýza a bělení na slunci a nebo bělení umělými zdroji jsou procesy spotřebovávající část světelného záření.

#### 3.1 Spektra elektromagnetického záření [ 4,5]

Součástí skupiny optických metod vhodných pro analýzu chemických látek, nebo pro hodnocení kvality produktů jsou metody založené na UV-VIS spektrometrii, nebo odvozené na základě jejich principů.

UV-VIS záření náleží do široké skupiny elektromagnetických vln.

UV záření bývá obsaženo v záření označovaného jako Roentgenovo a je také nedílnou složkou slunečního záření.



Obr.6: Přehled elektromagnetického záření [ 4]

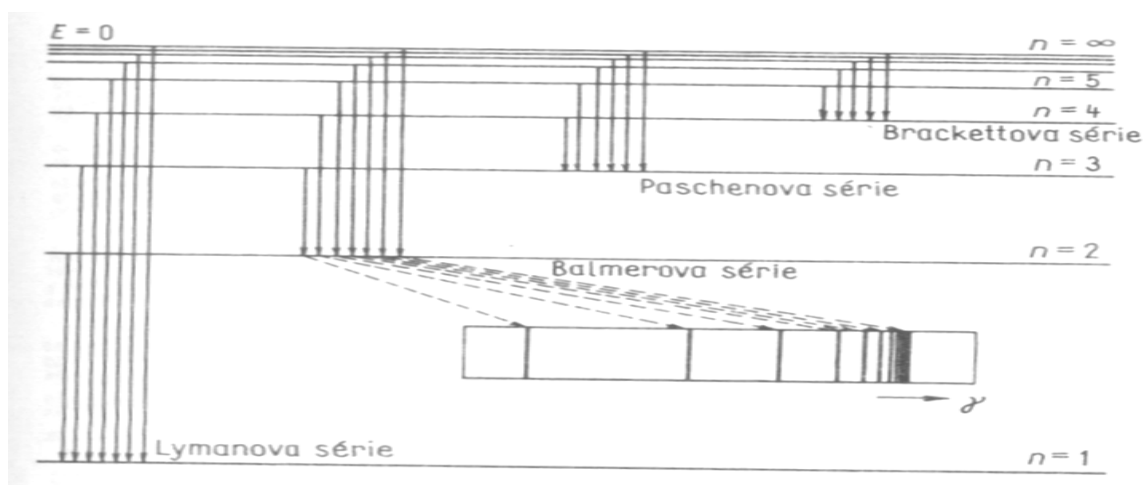
Naproti tomu však záření VIS je součástí pouze záření slunečního společně s IČ, a výše uvedeným UV zářením.

Zdroje záření tedy vysílají směs monochromatických záření.. Tento soubor záření označujeme jako optické spektrum. Optická spektra můžeme rozdělit na spektra spojitá, čárová a pásová.



Obr.7: Čárové spektrum. [ 4]

Spojitémi spektry rozumíme ta spektra, ve kterých jsou zastoupeny vlnové délky spojitě. Naproti tomu čárovým spektrem rozumíme spektrum skládající se z jednotlivých čar. Čárová spektra vznikají září-li atomy nebo ionty. Čáry jsou od sebe odděleny mezerami mohou být jednoduché, tkz. *singulety*, nebo dvojité, tkz. *dublety*, nebo trojitě, tkz. *triplety* anebo vícečetné (multiplety). Posledním typem spekter-pásovými spektry rozumíme ta čárová spektra, jejichž jeden kraj je ohraničen a druhý se ztrácí do nekonečna. Pro názornost zde uvedeme obrázek s možnými přeskoky valenčních elektronů v atomu vodíku. Jednotlivé série spektrálních čar jsou pojmenovány po svých objevitelích.



Obr.8: Série možných přeskoků elektronu a soubor čar Balmerovy série. [ 5]

Z hlediska zařazení jednotlivých spekter do oblastí záření je nutno uvést že Lymanova série patří do oblasti UV záření, Balmerova série do oblasti VIS, Paschenova do oblasti IČ a konečně Brackettova do vzdálené IČ oblasti. Je nutné zdůraznit, že přeskoky jsou kvantovány.

Energie absorbovaného, nebo emitovaného záření je dle Planckova zákona rovna rozdílu daných energetických hladin.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad [\text{KJ/mol}] \quad /1/$$

kde  $h$ -je Planckova konstanta a  $\nu$ - je frekvence daného záření

Dalším možným způsobem jak lze rozřadit spektra je rozlišení na absorpční a emisní spektra. Emisní spektra nazýváme spektra pozorovaná při výstupu ze zářícího objektu. Zatímco absorpční spektra nazýváme spektra záření, jež jsou zpětně vyzařována pohltivým tělesem. V absorpčním spektru nalézáme dle Kirchhoffova zákona o absorpci ta spektra, jež by látka sama nejvíce vyzařovala. Tzn. že v blízkosti existuje další pohltivé těleso, které tyto spektra absorbuje. Pokud je pohltivým tělesem plyn, nebo pára, pak hovoříme o selektivní absorpci. Typickým příkladem je sluneční záření. Ve slunečním záření nalézáme tmavé, výše uvedeným způsobem vzniklé čáry-Fraunhoferovy. Díky těmto čarám se orientujeme ve slunečních spektrech.

Posledním způsobem třídění spekter je třídění dle vzniku na spektra atomů a iontů. Vysvětlení je jednoduché, jelikož každý následující sloupec obsahuje o jeden elektron více než předešlý a vyzařují analogická spektra. Hovoříme samozřejmě o stejném řádku. Spektra atomů získáme hořením, zatímco spektra iontů získáváme doutnavým výbojem, a nebo elektrickou jiskrou.

### 3.2 Základní veličiny elektromagnetického záření [ 4, 5, 38, 41]

Elektromagnetická záření jsou charakterizována veličinami-frekvencí  $f$ , vlnovou délkou  $\lambda$ , a rychlostí  $c$ . Společně tyto veličiny souvisí vztahem:

$$c=f*\lambda \quad [\text{m.s}^{-1}] \quad /2/$$

Rychlost záření (světla, definice dle ČSN 01 1701) je dána uzančně dle měření Frooma z roku 1953 hodnotou  $c=299793,0 \pm 0,3 \text{ km/s}$ . Základní jednotkou pro frekvenci  $f$  je  $\text{s}^{-1}$  neboli  $\text{Hz}$  (Hertz). Pro vlnovou délku  $\lambda$  používáme v soustavě ISO jednotku  $\text{m}$ . Ve starší, nebo cizí literatuře se můžeme setkat s jednotkou  $\text{\AA}$  (angström), což je  $1*10^{-10} \text{ m}$ .

Celková energie elektromagnetického záření je definována dle Planckova zákona takto:

$$E=h*f = h*c/\lambda \quad [\text{J}] \quad /3/$$

kde  $h=6,626176 * 10^{-34} \text{ J/Hz}$

Vzhledem k tomu, že elektromagnetické záření je složeno z magnetické a elektrické složky je energie světelného záření definována dle Rayleigh-Jeansova zákona pro  $hf \ll kT$  takto:

$$E=2\pi f^2 / c^2 * kT \quad [\text{J}] \quad /4/$$

kde  $k=1,380662 * 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  je Boltzmannova konstanta.

Pro  $hf \gg kT$  je dle Planckova zákona definována energie světelného záření takto:

$$E = 2\pi f^2 / c^2 * hf / e^{hf/kt} - 1 \quad [J] \quad /5/$$

Dle Stefan-Boltzmannova zákona je definována celková energie záření jako závislost teploty takto:

$$E = \sigma * T^4 \quad [J] \quad /6/$$

$$\text{kde } \sigma = 2\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^2$$

### 3.3 Energetické veličiny elektromagnetického záření

Veškerá záření (viditelná ale i neviditelná) posuzujeme veličinami.

Přírůstek energie vyzařované tělesem za časovou jednotku je označován jako tok záření

$$\Phi = dE/dt. \quad [W.m^2.kg.s^{-3}] \quad /7/$$

Zářivý tok však podléhá Lambertovu zákonu a tedy jej lze napsat ve tvaru:

$$d\Phi = B * dS * d\Omega * \cos \varepsilon \quad /8/$$

kde  $\varepsilon$  - je úhel mezi normálou elementu  $dS$  a směrem toku záření,  $B$ -podíl toku záření na  $1m^2$  plochy zářiče vysílaný do jednotkového prostorového úhlu ve směru paprsku svírajícího s normálou plochy  $ds$  úhel  $\varepsilon$ .

Z Lambertova zákona pak lze definovat následující veličiny: zářivost  $I_e$ , intenzitu ozařování  $H_e$ , osvětlení  $e$ ,

$$I_e = d\Phi/d\Omega \quad [W/sr] \quad /9/$$

intenzitu ozařování  $H_e$ ,

$$H_e = d\Phi/ds \quad /10/$$

osvětlení  $e$

$$e = H * t \quad [W.m^2.kg.s^{-2}] \quad /11/$$

kde  $t$ - je čas.

Výše uvedené veličiny jsou známy pod označením energetické.



### 3.4 Fotometrické veličiny elektromagnetického záření

Naproti tomu zavádíme jednotky, resp. veličiny fotometrické. Řečeno jiným způsobem pro světelné záření, respektive pro viditelné záření, záření rozeznatelné pouhým okem, zavádíme fotometrické veličiny.

Základní veličinou je světelný tok  $F$ . Tato veličina, charakterizovaná jako schopnost způsobit zrakový vjem, je veličinou určenou pomocí poměrných hodnot světelné účinnosti záření. Světelný tok je analogickým k toku záření. Jednotkou světelného toku je lumen [lm], který je definován jako množství světelného toku, jež vyzáří černé těleso při  $T_{\text{tuh Pt}}=2042^\circ\text{K}$  plochou  $S_1=5,305 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ . Pro světelnou účinnost platí:

$$K = F / \Phi \quad [\text{lm/W}] \quad /12/$$

Rozeznáváme dvě hodnoty  $K_m$  (maximální hodnoty), a to hodnotu  $K_m=680 \text{ lm/W}$  pro fototopické (čípkové=barevné) vidění, a hodnotu  $K_m=1746 \text{ lm/W}$  pro skotopické (tyčinkové=černobílé) vidění.

Převrácenou hodnotu  $K_m=0,0014705 \text{ W/m}$  nazýváme mechanickým ekvivalentem zářivého toku světla s vlnovou délkou 555 nm.

Další fotometrickou veličinou která nám umožňuje charakterizovat vhodnost světelného zdroje je svítivost.

$$I = dF / d\Omega \quad [\text{cd}] \quad /13/$$

Svítivost je analogií zářivosti. Jednotkou svítivosti je kandela. Kandela je jednou z šesti základních jednotek a byla v r. 1958 Generální konferencí měř a vah definována jako kolmá svítivost plochy černého tělesa  $S = 1/6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ , při  $T_{\text{tuh Pt}} = 2042^\circ\text{K}$ .

Analogicky k intenzitě ozařování zavádíme intenzitu osvětlení.

$$H = dF / dS \quad [\text{lux} = \text{cd/m}^2] \quad /14/$$

Stejně tak k osvětlení je obdobou fotometrická jednotka-osvit.

$$E = H \cdot t \quad [\text{lux} \cdot \text{s} = \text{lm} \cdot \text{s} / \text{m}^2] \quad /15/$$

Lidské oko vnímá světelná záření s různým spektrálním složením jako světla různých barev. Elementy pro barevné vidění jsou *čípky*. Barevné vidění je subjektivní záležitostí, tzn. že nelze popsat barevné vjemy bez vnějších vlivů, jako např. únava, psychický stav, osvětlení, barevný rozdíl v izolované soustavě a nebo skupině barev, atp. Barva je tedy dle tříbarevné teorie Young-Hemholzovy psycho-fyziologickým vjemem, zprostředkovaným zrakovým orgánem. Zrakový vjem je zprostředkováván třemi citlivými místy na čípcích, z nichž první jsou citlivé na purpurově červenou, druhé na zelenou a třetí na fialově modrou barvu. Závěry Young-Hemholzovy teorie lze shrnout takto:

***Barva tělesa se mění s množstvím světla tělesem vyzářeného, respektive odraženého. Barva tělesa nezávisí na intenzitě světla.***

### 3.5 Sluneční záření

Sluneční radiace je elektromagnetické záření, jehož spektrum před vstupem do atmosféry připomíná spektrum absolutně černého tělesa o povrchové teplotě 6000°K. Devadesát devět procent slunečního záření spadá do kategorie krátkovlnného záření (do 4 μm). Maximum spektrální funkce je určeno hodnotou  $\lambda = 0.475 \mu\text{m}$  (žlutozelená barva).

Solární radiace na vstupu do atmosféry: [ 29]

Intenzita slunečního záření: Definuje se jako množství zářivé energie, které za jednotku času dopadá na jednotkovou plochu orientovanou kolmo ke slunečním paprskům na vstupu do atmosféry

$$I_o = I_* \frac{R_o^2}{R^2} \quad /16/$$

$I_*$  značí tzv. solární konstantu a  $R_o$  je střední vzdálenost Země od Slunce ( $1.5 \times 10^{11}$ ). Hodnota okamžité vzdálenosti  $R$  se liší od  $R_o$  jenom málo – maximálně o asi 3%. Solární konstanta je vypočtena ze vztahu:

$$I_* = \frac{3.865 \times 10^{26}}{4\pi(1.5 \times 10^{11})^2} = 1367 \text{ W/m}^2 \quad /17/$$

kde v čitateli je celková solární emise a ve jmenovateli plocha povrchu koule o poloměru  $R_o$ .

Insolace: je intenzita přímého slunečního záření dopadajícího za jednotku času kolmo na uvažovanou (libovolně nakloněnou) jednotkovou plochu

$$J_o = I_o \cos \beta \quad /18/$$

kde  $\beta$  je odchylka normály uvažované plochy od směru záření.

Průměrná insolace na vstupu do atmosféry je přibližně  $340 \text{ W/m}^2$ , což je jedna čtvrtina solární konstanty (poměr mezi plochou průmětu zeměkoule do roviny kolmé k přicházejícím paprskům a plochou povrchu zeměkoule).

Sluneční záření, které dopadá na zemský povrch, se skládá přibližně z 5 % ultrafialového záření, 50 % viditelného záření a z 45 % infračerveného záření. Spektrální složení a intenzita slunečního záření však značně kolísá. Závisí na ročním období a denní době, na znečištění atmosféry, na zeměpisné šířce, na nadmořské výšce atd. Rozhodující pro kvantitu a kvalitu záření na Zemi je především redukce ultrafialového záření ozónovou vrstvou stratosféry a pohlcování infračerveného záření vodními parami. Ultrafialové spektrum na Zemi je tvořeno především UVA zářením (90 - 99 %) s delší vlnovou délkou cca 320 - 400 nm, a malou částí UVB záření (1 - 10 %) s kratší vlnovou délkou 290-320 nm, které má však větší energii. Intenzita ultrafialového záření se podstatně zesiluje odrazem od sněhu, ledovců, bílého písku, vodních ploch, a to až o 85 %. Nezanedbatelným faktorem je nadmořská výška, např. ve výšce 1500 m je intenzita asi o 20 % větší než na hladině moře. Oblaka absorbují méně UV záření než viditelného světla, takže při zatažené obloze se snižuje intenzita UV jen o 20 - 40 % oproti jasnému dni. [29]

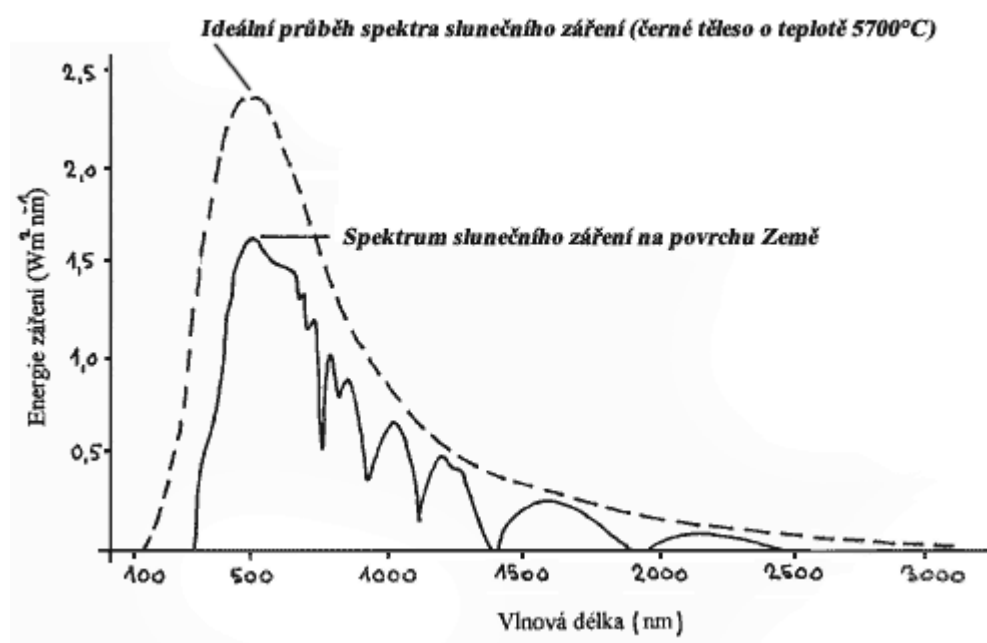
Celé elektromagnetické spektrum slunečního záření je složeno ze souboru vln plynule se měnících frekvencí. Viditelné světlo v něm tvoří jen nepatrnou část (cca 400 - 780 nm). Oko vnímá tuto vlnovou oblast jako spektrum barev od fialové přes modrou, zelenou, žlutou, oranžovou až k červené. Viditelné světlo vyvolává zrakový vjem a je bezpodmínečně nutným prostředkem k získání zrakové informace o vnějším světě. *Delší vlnové délky* přísluší infračervenému záření, dále mikrovlnám, televizním a radiovým vlnám. Naopak *kratší vlnové délky* má ultrafialové, rentgenové a gama záření.

Sluneční záření s vlnovou délkou zhruba 780 nm- 106  $\mu\text{m}$ , které má charakter infračerveného záření, vnímá člověk převážně povrchem těla ve formě působení tepla. Toto záření proniká do pokožky a svalů, způsobuje lepší prokrvení.

Sluneční záření s vlnovou délkou menší než 400 nm patří do oblasti ultrafialového záření.

Podle účinků na biologické systémy se konvenčně dělí na pásma: [ 30]

- dlouhovlnné UVA záření..... 315 - 400 nm
- středněvlnné UVB záření..... 280 - 315 nm
- krátkovlnné UVC záření..... 100 - 280 nm
- vakuové záření (UVD)..... 10 - 100 nm



Obr.9 Závislost energie slunečního záření na vlnové délce( Walley,1960). [ 30]

Účinnou složkou světelného záření je UV složka. Je známo, že UV záření katalyzuje řadu reakcí jako např. při výrobě benzoylchloridu. Rovněž tak je známo poškození kůže vlivem UV záření při expozici. Lze se tedy domnívat, že obdobně bude UV záření působit i u bělení textilií. Předpokládá se, že vlivem UV záření dochází ke vzniku peroxidu vodíku a tím vlastně dochází k bělení.

### 3.6 Umělé zdroje záření [ 38]

Světelný zdroj musí dobře reprezentovat svým spektrálním složením požadované parametry, respektive simulovat sluneční záření. Je nutné mít na paměti, že spektrální záření je závislé na poloze místa měření, vzdálenosti zdroje, vlhkosti a stavu atmosféry.

Pro charakterizaci zdroje se používá Planckova zákona pro záření absolutně černého tělesa. Posuzuje se shoda spektrálního průběhu v závislosti na teplotě. **T<sub>c</sub>**- teplota chromatičnosti, je teplotou zdroje při níž má zdroj shodný spektrální průběh jako Planckův zářič. Pro zářiče jejichž spektrální průběh se neodchyluje od průběhu Planckova zářiče se používá označení ekvivalentní teplota chromatičnosti **T<sub>ce</sub>**. Pro zdroje se skokovými změnami hodnot spektrálního průběhu používáme označení **T<sub>cp</sub>**- náhradní teplotu chromatičnosti. V některých případech se raději používá převrácená hodnota teploty chromatičnosti. Následně pak místo jednotky termodynamické teploty K, její převrácená hodnota. K zamezení používání nepřehledného množství zdrojů a značení se mezinárodní organizace CIE čtyři základní typy umělých světelných zdrojů.s označením A,B,C,D.

*normalizovaný zdroj A*-zdroj s teplotou chromatičnosti 2856 K, a spektrálním průběhem velmi blízkým žárovkovému světlu.

*normalizovaný zdroj B*-zdroj s ekvivalentní teplotou chromatičnosti 4874 K, a spektrálním průběhem přímého slunečního světla.

*normalizovaný zdroj C*- zdroj s ekvivalentní teplotou chromatičnosti 6774 K, a spektrálním průběhem průměrného denního světla.

*normalizovaný zdroj D*- zdroj s ekvivalentní teplotou chromatičnosti 4000-25000 K a spektrálním průběhem průměrného denního světla.

V diplomové práci bylo použito pro měření souřadnic CIE xyz světlo s označením **D65.**, s ekvivalentní teplotou chromatičnosti T<sub>ce</sub> 6504 K.

### 3.7 Souřadnicový systém CIE [ 38]

Dle Young-Helmholtzovy teorie, která předpokládá tři typy barevných čípků – fotosenzorů pro modrou, červenou a zelenou barvu, byl vytvořen pravoúhlý systém RGB. V počátku souřadného systému byl definován jas s nulovou hodnotou. Jednotlivé barvy byly definovány pomocí spektrálních čar Hg ( zelená pro  $\lambda=546,1$  nm, červená pro  $\lambda=700$  nm, modrá pro  $\lambda=435,8$  nm ). Předpokladem byla platnost Grassmanových zákonů. Guld-Wrightem bylo zjištěno že lidské oko není schopno složit barvy ze tří základních barev v intervalu vlnových délek 450-550 nm. Zároveň bylo zjištěno, že barevné vidění čípků je možné pouze v intervalu od  $1^\circ$  -  $4^\circ$ . Dle tohoto pokusu a závěrů byl zaveden tkz. normální pozorovatel  $2^\circ$ . ( v současnosti se častěji používá  $10^\circ$  pozorovatel ).

#### Grassmanovy zákony :

1/ Všechny poměry míšení barev jsou spojitě.

2/ Pro určení dané barvy stačí dvě nezávislé veličiny. ( $r+g+b=1$ )

3/ Barvy, poskytující stejný fyziologický vjem a vznikající jakoukoliv kombinací, dávají při aditivním míšení vždy stejnou barvu.

Vzhledem k závěrům Guld-Wrightova experimentu existovaly snahy posunout zdroj červeného světla na sledovanou stranu, tedy zavedením tkz. záporné barvy. V souvislosti se zavedením záporné barvy se objevila záporná souřadnice. Proto byla zavedena transformace do souřadnic  $x,y,z$ , a to následovně:

$$X = x/(x+y+z) \quad /19/$$

$$Y = y/(x+y+z) \quad /20/$$

$$Z = z/(x+y+z) \quad /21/$$

*Tímto matematickým krokem dosáhneme reálnosti barev. Vně prostoru se žádné nevyskytují. Zároveň došlo k posunu osy jasu, není uhlopříčkou jako v systému RGB, ale je hodnotou, kterou lze ořešit na ose Y.*

Projekcí lze trojrozměrný prostor převést na dvourozměrný CIE  $x,z$ , diagram.

### 3.7.1 Měření běli

Měření běli je požadováno po předúpravách a nebo jako hodnocení konečné úpravy. Existují čtyři metody měření respektive výpočtu hodnoty běli a používají se v závislosti na způsobu bělení.

a/ měření běli, jako jednotlivých remisních bodů, tedy  $W=R$ , které se provádí měřením remise při  $\lambda=460$  nm. Tato metoda není vhodná pro měření běli při použití OZP.

b/měření běli na dvou bodech,, respektive při dvou vlnových délkách. Metoda měření není rovněž vhodná pro měření běli na materiálech bělených pomocí OZP

$$W= 100-R_{670} - R_{430} \quad \text{a nebo} \quad W= 2* R_{430} - R_{670} \quad /22/$$

c/ měření běli pomocí trichromatických složek X,Y,Z dle Bergmanna

$$W= Y+3,452*Z-3,908*X \quad /23/$$

d/ měření běli pomocí diagramu CIE-x,y s výpočtem pomocí rovnice CIBA-GEIGY, nebo rovnice CIE

$$W_{CIE}= Y+800*(x_n-x) + 1700*(y_n-y) \quad /24/$$

Kde  $x_n= 0,3138$  a  $y_n= 0,3310$  jsou souřadnice bodu nepestrosti pro světlo D65 a  $10^\circ$  pozorovatele.

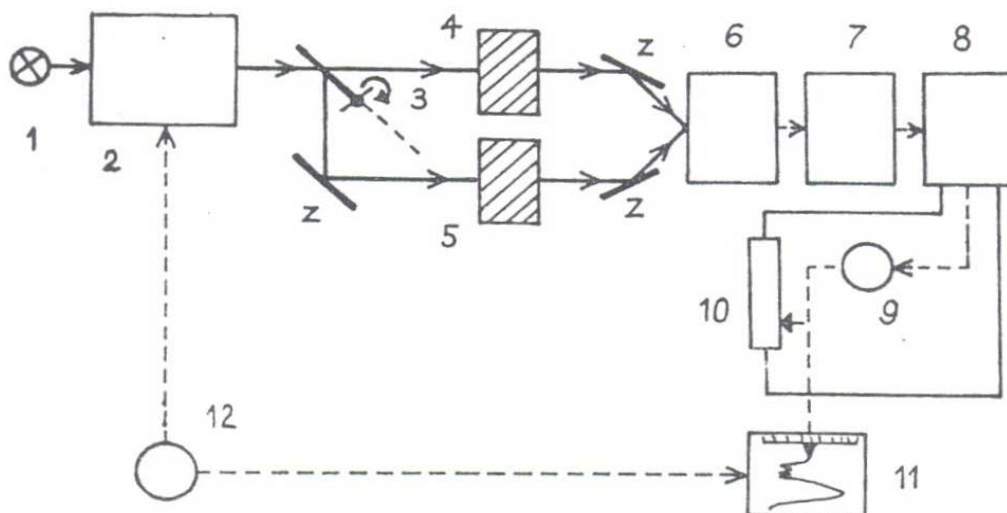
### 3.8. Princip spektrometru [ 24, 38, 41, ]

Barevnost textilií se donedávna měřila porovnáváním vůči šedé stupnici, nebo porovnáváním s atlasem barev, či porovnáváním vůči vhodně volené předloze lidským okem v přítomnosti voleného a definovaného světla ( např. D65). Odchylna měření při tomto způsobu hodnocení je velmi značná. Podstatnou eliminaci chyby lidského oka přinesly spektrofotometry. Spektrofotometry používají mřížkový nebo hranolový monochromátor, a jako detektor slouží buď fotonásobiče a nebo fotonky. Přístroje pracují buď v UV nebo VIS části spektra, a nebo v jejich kombinaci. Není neobvyklé, že přístroje tohoto typu pracují i v IČ spektru. Podle konstrukce rozlišujeme přístroje

jedno a dvou paprskové. Jedno paprskové přístroje patří do kategorie levnějších a náročnějších z hlediska ruční obsluhy. Je nutné nastavit stupnici absorbance (remise) na srovnávací vzorek a získání spektra je možné získat pouze proměřením bod po bodu.

Dvou paprskové výchylkové přístroje využívají jednoho zdroje světla se dvěma světelnými paprsky. Každý probíhá filtrem, kyvetou a dopadá na detektor. Výsledkem je naměřený rozdíl proudů, jelikož každý paprsek prochází jiným prostředím. Jeden kyvetou se srovnávacím roztokem a druhý vzorkem. Takto vzniklý rozdíl je úměrný absorpci (remisi) záření. Jako zdroj pro UV oblast se používá  $D_2$  nebo  $H_2$  výbojka, zatím co pro VIS wolframová žárovka s vláknem o  $T = 2800$  K. Podmínkou je stabilizace zdroje z důvodu zamezení kolísání teploty a nebo zamezení proměnlivosti spektra. K detekci záření ve VIS ale i UV spektru se používá selenového článku. Od 630 nm se používají stříbrno-cesiové fotokatody. [41]

Na obrázku nalezneme schéma dvoupaprskového spektrofotometru pro měření absorbance. Přístroje pro měření emise záření se liší pouze malými obměnami a postavením detektorů záření. Současné přístroje v univerzálním provedení, jsou schopny měřit emisi nebo absorpci u různých vzorků pouhou změnou nástavců.



Obr.10: Schéma dvou paprskového spektrometru s kompenzací pro UV a VIS oblast.

1-zdroj záření, 2-monochromátor, 3-rotující sektorové zrcadlo, 4- měrná kyveta, 5- srovnávací kyveta, 6- detektor, 7- zesilovač, 8- demodulátor a usměrňovač, 9-servomotor, 10- potenciometr, 11- zapisovač, 12- posun vlnočtu monochromátoru, Z-zrcadla

Materiál vhodný pro výrobu čoček a kyvet, používaných k analýze ve VIS záření je sklo. Materiálem vhodným pro kyvety a čočky v oblasti UV záření je křemen. Také volba rozpouštědla, v momentě kdy neměříme tuhý vzorek ovlivňuje výsledek.



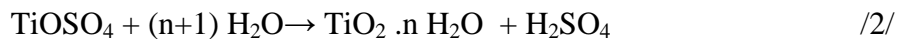
## 4.0 Oxid titaničitý

### 4.1 Výroba oxidu titaničitého [ 20,35]

Titanová běloba-oxid titaničitý existuje ve dvou tetragonálních modifikacích, v rutilové (vysokoteplotní modifikace vznikající v intervalu teplot od 900°C do 930°C s indexem lomu 2,71, a s hustotou 4,23 g/cm<sup>3</sup>) a nebo v anatasové (vznikající v intervalu teplot mezi 800°C až 850°C, s hustotou mezi 3-4 g/cm<sup>3</sup>, a indexem lomu 2,53). Další formou je brookit, která se vyskytuje jako přechodová forma s rombicovou strukturou a hustotou 4,14 g/cm<sup>3</sup>. Jako nerost ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) se těží v Kanadě, USA, Indii, Rusku, Norsku a Finsku a v Austrálii. Další rudou vhodnou pro zpracování je perovskit (CaTiO<sub>3</sub>). V neposlední řadě je zajímavou rudou rutil - TiO<sub>2</sub>. Jedním z principů výroby TiO<sub>2</sub> je výroba síranovým způsobem, která probíhá dle následujících chemických rovnic:



Síran železnatý se odstraní ve formě heptahydrátu krystalizací. Síran titanylu se zahřátím podrobí hydrolýze.



Dle teploty a přidaných hydrolyzačních zárodků pak vzniká anatasová a nebo rutilová forma.



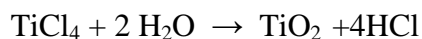
Při závěrečné kalcinaci se pak přidávají prostředky pro povrchovou úpravu.

Jiným způsobem pro výrobu čistého TiO<sub>2</sub> je pak výroba z titanové rudy- rutilu dle následujícího schématu.

Za vysoké teploty v redukčním prostředí:



Následně pak redukce



Oxid titaničitý se používá v praxi jako vynikající krycí pigment, jako antidegradant v kosmetickém průmyslu, jako třecí a antikoroziní materiál ve strojírenství, jako materiál pro solární, dielektrické a vodivostní vrstvy v elektrotechnice. Také se používá v optice jako antireflexní vrstva.

#### 4.2 Fotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého [ 36,37 ]

Rutil se jako bílý pigment, tzv. titanová běloba, průmyslově vyrábí a používá již dlouhou dobu, aplikace založené na specifických vlastnostech nanokrystalického anatasu se začínají rozvíjet teprve v současnosti. Anatas se připravuje především v podobě nepatrných kuliček o velikosti průměrně dvacet milióntin milimetru, tedy dvacet nanometrů. Na snímcích z elektronového mikroskopu vidíte, že povrch těchto nanočástic je přesto velice porézní. Částice tedy mají obrovský aktivní povrch. Kuličky z jediného gramu prášku svým povrchem pokryjí plochu až 700 metrů čtverečních. Pouhých 12 gramů oxidu by svým povrchem pokrylo plochu fotbalového stadionu.

Všechno začalo v šedesátých letech minulého století. Nejprve na Technické univerzitě ve švýcarském Lausanne přišel prof. Michael Graetzel s teorií fotokatalýzy. Roku 1967 zpracovával na Tokijské univerzitě pod vedením profesora Kenichiho Hondy svou dizertační práci mladý chemik Akira Fujishima, který teorii fotokatalýzy ověřoval v praxi. Elektrodu z oxidu titaničitého, umístěnou ve vodě, vystavoval silnému světlu. Zjistil, že na elektrodě se začínají vyvíjet drobné bublinky kyslíku, na druhé elektrodě z platiny pak vzniká vodík. Šlo tedy o rozklad vody. Když však světlo vypnul, vznik bublinek ustal. Fujishima tento jev nazval „fotokatalýzou“.

Jednou z těchto vlastností je fotokatalytická aktivita anatasu umožňující degradovat na povrchu jeho nanočástic působením ultrafialového záření za pokojové teploty veškeré organické struktury, včetně mikroorganismů. Nakonec dochází k jejich úplné oxidativní mineralizaci, tedy přeměně na jednoduché anorganické sloučeniny (vodu, oxid uhličitý a příslušné minerální kyseliny). Tyto děje jsou založeny na pohlcování světelných kvant polovodičovou elektronovou strukturou anatasu, což vede ke vzniku dvojic kladných a záporných nábojů. Rozdíl energií jeho vodivostního a valenčního

pásu je roven 3,2 eV, proto je k excitaci elektronů nutné záření o vlnové délce menší než 388nm (UV záření). Fotokatalytická iniciace rutilu je rovněž možná, rozdíl mezi energiemi valenčního a vodivostního pásu je nižší, tedy 3,0 eV, a k excitaci stačí záření s maximální vlnovou délkou - 414 nm.

Vlivem záření dochází k excitaci elektronu  $e^-$  z valenčního do vodivostního pásu, a ve valenčním pásu pak zůstává elektronová díra –kladný nosič  $h^+$ . Následně tyto vysoce reaktivní radikály (peroxidické –  $O_2^-$ , respektive -  $O_2^+$ ) veškeré organické látky a mikroorganismy obsažené v okolním vodném roztoku popř. plynné fázi. Tím je zahájen sled jejich degradačních reakcí vedoucí nakonec až k neškodným minerálním produktům.

Druhou významnou vlastností anatasu je jeho fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita.

Neozářený povrch anatasu má, podobně jako je tomu u jiných oxidů kovů, hydrofobní charakter. Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky, které rozptylující světlo, a tím vytvářejí neprůhlednou vrstvu. Působením ultrafialového záření se však povrch anatasu stává silně hydrofilním, vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm dokonale průhledný molekulární film, po kterém další voda snadno stéká. Míru hydrofility lze určit na základě měření kontaktního úhlu, který svírá kapka vody deponovaná na měřenou vrstvu.

## **5.0 Metody stanovení poškození celulóзовých vláken**

### **5.1 Kvalitativní metody**

#### **5.1.1 Kvalitativní metody mechanické a optické**

Jedná se tedy především o stanovení poškození pouhým okem, kdy je možné rozlišit taková poškození v podobě děr, nebo zeslabených míst, nebo značné odchylky barevného odstínu výrobku. Extrémní situace, která může nastat, je situace kdy se textilie nebo příze úplně rozpadá. Mezi metody stanovení poškození vláken patří i mikroskopie, kdy lze zjistit poškození jemnějšího rázu, a touto metodou je také možné rozlišení způsobu poškození (chemické nebo mechanické).

Rovněž můžeme stanovit alespoň řádově pevnost textilie nebo příze, abychom alespoň zhruba zjistili, jak hodně je vlákno poškozeno.

#### **5.1.2 Kvalitativní metody chemické**

Z hlediska chemického se jedná o důkazové reakce, kdy lze identifikovat hydrocelulózu nebo oxixelulózu. Tyto lze produkty celulózy dokazovat hromadně bez dalšího nároku na rozlišení, nebo každou samostatně. Hydrocelulózu a oxixelulózu lze dokázat vedle sebe např. 10% roztokem  $\text{AgNO}_3$ . Hydrocelulózu lze dokazovat reakcí s např. Fehlingovými roztoky, nebo Berlínskou modří a nebo fenyldiazinchlorhydrátem. Naproti tomu oxixelulózu je možné dokázat známou reakcí s metylénovou modří nebo reakcí s  $\text{PbCl}_2$  nebo  $\text{SnCl}_2$  v kyselém prostředí a zjasněním alizarinovým lakem. Také může posloužit reakce s košenilou a nebo aromatickými aminy a reakce s Nesslerovým činidlem. U bavlněných vláken a textilií je možné orientační zkouškou rozlišit, zda chemické poškození bylo vyvoláno látkou kyselého charakteru. Při porušení látkou kyselé povahy vlákno silně bobtná v roztoku  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ . Chemické porušení vlivem bělení peroxidem nebo chlornanem lze určit bobtnací zkouškou. Obdobou je bobtnací zkouška dle ČSN 50 02 80 - zjišťování bobtnací schopnosti celulóзовých archů. Zatím co poškozená vlákna bobtnají v celé délce, nepoškozená pouze na okrajích. Pro důkaz fotocelulózy lze použít vybarvení přímou modří. K indikaci pro urychlení rozlišení typu poškození může být vodný výluh, jež je zpracováván vhodnými prostředky (lakmusový papírek, universální

indikátorový papírek, jodový papírek), nebo důkazovými reakcemi na kationy a anionty, může indikovat druh látky mající vliv na poškození, jako např. kationy Al, Mg, Zn a nebo anionty chloridovými.

## **5.2 Kvantitativní metody**

### **5.2.1 Kvantitativní mechanické metody poškození**

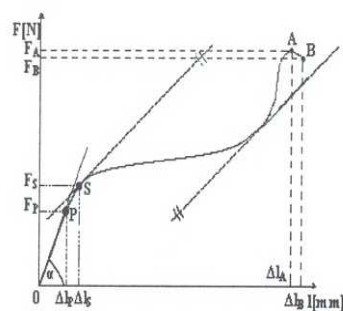
Tato oblast kvantitativní analýzy poškození celulóзовých vláken je zastoupena stanovením pevnosti příze nebo textilie a srovnáním se standardem, tzn. s přízí nebo textilií nepoškozenou.

#### **5.2.1.1 Mechanické vlastnosti vláken**

Mechanické vlastnosti vláken jsou důležitou úzkou skupinou fyzikálně-chemických vlastností a jsou velmi závislé na chemické struktuře vláken, na procesu zvlákňování, procesu dloužení a fixaci vláken. Samozřejmou podmínkou měření mechanických vlastností vláken jsou srovnatelné podmínky. Parametry fyzikálně-chemických vlastností mají velký význam pro zpracování vláken, ale i pro uživatele.

#### **5.2.1.2 Pevnost a tažnost vláken**

Pevnost a tažnost vláken se zjišťuje na trhacích zařízeních. Výsledkem je zjištění jednoosé deformace v tahu. Protážení až do přetrhu znázorňuje obecná křivka na obr. 11.



Obr.11: Obecná tahová křivka textilie

Modul pružnosti (obecně Yangův modul) je popsán tangenciálou v počátku pracovní křivky, zatímco obecně je Yangův modul první derivací neboli tečnou v celém průběhu. Hodnota  $F_p$  je hodnotou meze pružnosti.[7]

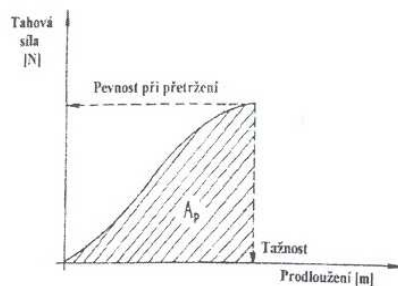
$$E = \frac{F}{\sigma} \quad [\%] \quad /1/$$

kde  $E$ - je modul pružnosti [ $N \cdot \text{tex}^{-1}$ ],  $\sigma$ - napětí [ $N \cdot \text{tex}^{-1}$ ],  $\varepsilon$ - tažnost [%].

Strmost křivky je výrazem odporu proti deformaci, tzn. že strmější křivka vyjadřuje nižší pružnost.

*Pevnost* materiálu vyjadřujeme v souladu se soustavou ISO v newtonech [N]. V textilním průmyslu lze nalézt ještě jeden způsob vyjádření pevnosti a to *poměrná pevnost*, což je poměr tržné síly k délkové hmotnosti, tedy jemnosti. Je vyjadřován v newtonech na tex [N/tex].

*Tažností* rozumíme přírůstek délky k původní délce vlákna, nebo materiálu. Tyto zkoušky (pevnost a tažnost) probíhají současně. Z naměřených hodnot lze zjistit *deformační práci* do přetržení.



Obr.12: Obecné schéma pracovního diagramu.

### 5.2.1.3 Princip nejslabšího článku [40]

Pevnost vlákna má statisticky náhodný charakter díky nahodilé struktuře molekuly polymeru, resp. díky tomu, že v jednom místě se může sejít několik konců řetězců a tím vytvořit slabé místo. Dalším možným ovlivněním mechanických vlastností může dojít vlivem zpracování např. při dloužení nebo při zvlákňování (vruby, trhliny a zúžení). Výsledkem je vznik kritického a nejnebezpečnějšího defektu, jež má vliv na konečnou hodnotu pevnosti a tažnosti vlákna.

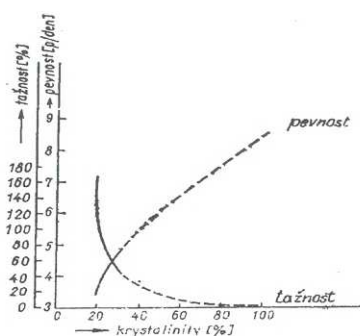
Teorii statistiky pevnosti lze shrnout takto:

- v různých vzorcích téhož materiálu ze stejné šarže (stejně podmínky, suroviny a technologie) nalézáme defekty s rozdílným stupněm nebezpečnosti
- nebezpečnost defektu je úměrná jeho velikosti, pravděpodobnost výskytu takového defektu je nepřímo úměrná
- čím je větší upínací délka vzorku, tím větší je pravděpodobnost výskytu nebezpečného defektu, a tím relevantnější je výsledek
- pevnost materiálu je dána nejnebezpečnějším defektem

Tato výše formulovaná pravidla jsou platná i pro svazky vláken. Rozumí se vlákna stejné povahy z chemického hlediska, stejného geometrického průřezu a stejné jemnosti. Rozdílem je, že se nutně nemusí potkat nejslabší místa vláken v najednou.

Pokud by tomu tak bylo, pak by vlákna praskla v jednom místě a napětí svazku by bylo stejné, jako napětí jednotlivého vlákna. Znamená to tedy, že v místě největšího počtu nebezpečných defektů dojde k přetržení vlákna.

Důležitým faktorem ovlivňujícím pevnost je upínací délka vlákna. Čím je větší, tím větší existuje pravděpodobnost výskytu defektních míst.



Obr.13: Závislost pevnosti a tažnosti na krystalinitě.

#### 5.1.2.4 Pevnost a tažnost tkaniny

Pevnost tkaniny  $F_{tk}$  je síla potřebná k porušení textlie jednotkové šířky. Pevnost ve směru osnovy a nebo útku závisí především na pevnosti  $F_n$  odpovídajících nití a na jejich dostavě  $D_{o,u}$ . Pevnost tkaniny však neodpovídá pouhému součtu pevností nití vztažených na šířku ve směru namáhání. Vztah mezi pevnostmi nití a pevností tkaniny koriguje koeficient využití pevnosti niti ve tkanině,  $K_{v,p}$ .

$$F_{tk,o,u} = D_{o,u} * F_n * K_{v,p} \quad /2/$$

K hlavním důvodům, vedoucím k neúplnému využití pevnosti nití ve tkanině patří:

- vliv tažnosti a nestejnoměrnosti nití
- způsob namáhání
- nestejnoměrnosti tkaniny spojené se setkáním  $S_{o,u}$ , tzn. že nitě s menším setkáním jsou relativně více protaženy a mohou se dříve přetrhnout
- lokální koncentrace napětí při experimentu s výskytem v místě upnutí



Tažnost tkaniny  $\varepsilon_{tk}$  ve směru osnovy či útku je poměr prodloužení zkušebního vzorku k jeho výchozí délce, vyjádřený v procentech. Tažnost tkaniny je závislá na tažnosti nitě ve tkanině  $\varepsilon_n$ , na setkání a je korigována koeficientem  $k_t$ . Koeficient zahrnuje vliv materiálu a vazby tkaniny.

$$\varepsilon_{tk} = k_t * [(1 + \varepsilon_n) / 1 + S_{o,u}/100] \quad /3/$$

## 5.2.2 Kvantitativní metody chemické analýzy poškození vláken

Zde můžeme rozlišit metody fyzikálně-chemické a ryze chemické.

### 5.2.2.1 Kvantitativní metody fyzikálně-chemické analýzy poškození vláken

#### 5.2.2.1.1 Stanovení polymeračního stupně

Tyto metody spočívají v rozpuštění celulózy ve vhodném rozpouštědle např. kuoxamu dle ČSN 80 06 01 a nebo v komplexu FeTNa dle DIN 54270 a stanovení PPS celulózy jako porovnání viskozit roztoku rozpouštědla a roztoku celulózy. Je možné použít i jiné rozpouštědla jako například cadoxen nebo kuprietylendiamin.

#### 5.2.2.1.2 Stanovení rozpustnosti

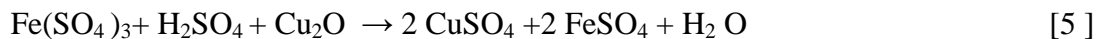
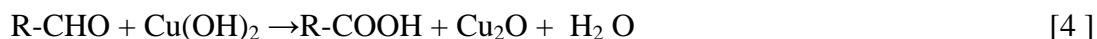
Tato metoda je založena na rozpustnosti poškozených vláken v 17,5% roztoku NaOH např. dle ČSN 50 02 61 jako vážkové stanovení nerozpustného podílu tzv.  $\alpha$ -celulózy. Tento nerozpustný podíl do jisté míry určuje poškození celulózy. Můžeme rozlišení ještě zjemnit tím, že zavedeme pojmy  $\beta$ -celulóza a  $\gamma$ -celulóza (stanovením těchto produktů se zabývá norma ČSN 50 02 61). Existuje mnoho dalších metod zkoušení rozpustnosti v závislosti na koncentracích hydroxidu sodného a draselného.

### 5.2.2.2 Kvantitativní metody chemické analýzy poškození vláken [ 26]

#### 5.2.2.2.1 Číslo mědi

Jako zástupce těchto metod lze uvést stanovení čísla mědi. Toto číslo vyjadřuje množství mědi, které je vyredukováno 100g absolutně vysušeného materiálu. Oxidovaná celulóza obsahuje karboxylové skupiny jež reakcí s  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  poskytují  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Oxid je pak zpětně titrován. Tento způsob stanovení však poskytuje souhrnné číslo, totiž oxixelulózu a hydrocelulózu. Stanovení čísla mědi poskytuje jiné hodnoty pro celulózu zpracovávanou v alkáliích a jiné hodnoty pro celulózu zpracovávanou v kyselinách. Není vhodný pro alkalicky poškozenou celulózu. ČSN 50 02 75 popisuje stanovení čísla mědi v buničině. ČSN 80 08 11 popisuje stanovení poškození lněných vláken pomocí čísla mědi. Velmi čistá celulóza má číslo mědi mezi 0,1-0,2, celulóza běžné čistoty má hodnotu mezi 0,2-0,3.

Průběh stanovení popisují tyto rovnice:



$$\text{číslo mědi} = 0,636 * n / a$$

kde n = spotřebované množství 1/10 M roztoku  $\text{KMnO}_4$  ( spotřeba v ml)

a = navážka suchého materiálu ( množství vzaté do práce v g)

#### 5.2.2.2.2 Číslo stříbra

Číslo stříbra je další metodou zkoušení poškození vláken. Metoda je selektivní a vyjadřuje pouze množství oxixelulózy ve 100g vláken. Činidlem je dusičnan stříbrný.

#### 5.2.2.2.3 Manganistanové číslo

Principem je stanovení spotřeby 1/10 M roztoku  $\text{KMnO}_4$  potřebného k oxidaci vyvářky z 1 g běleného materiálu. Jedná se tedy o degradované rozpustné podíly, jež vznikly během zpracování celulózy.

#### 5.2.2.2.4 Karbonylové číslo

Toto číslo udává množství aldehydických a ketonických skupin (-CO a -CHO) na 1g celulózy. Jako činidlo se používá hydroxylaminchlorhydrát. Reakce probíhá dle schématu:

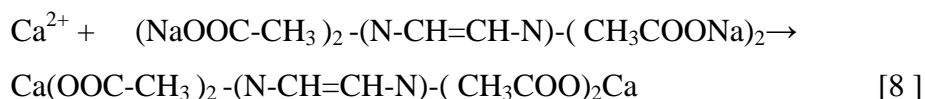
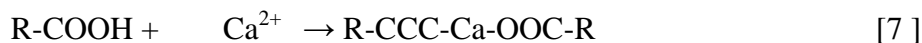


Činidlo se vyrábí s analytickou přesností a po oxidaci se zpětně stanoví přebytek 1/10M HCl. Po srovnání se slepým pokusem lze vypočítat obsah karbonylových skupin.

#### 5.2.2.2.5 Obsah karboxylových skupin [14]

Pokud se požaduje zjištění obsahu karboxylových skupin v oxixelulóze byla vypracována metoda stanovení neutralizací ionty  $Ca^{2+}$  v přebytku činidla a následně zpětnou titrací těchto iontů Chelatonem 3 na Eriochromovou čern T.

Rovnice reakce:



Také jsou známy metody stanovení karboxylových skupin suchým zahříváním při definované teplotě v evakuované nádobě. [14]

Tato metoda byla vyvinuta ve spojení s kontrolou poloproduktu polyanhydroglukuronové kyseliny, jejíž výroba běží dle rovnice uvedené v kapitole 1.4.3.2. Přítomnost karbonylových skupin tuto metodu předurčuje pouze pro tento produkt.

## 6.0 Experimentální část

V experimentální části bakalářské práce nalezneme seznam chemikálií, popis textilního materiálu, popis přístrojů a jednotlivých měřících technik, ale také popis předúprav, popis srovnávacích a vlastních experimentálních metod, a vlastní výsledky.

### 6.1 seznam použitých chemikálií [ 15]

Alfonal K - neionogenní smáčedlo, diethanolamid kokosové kyseliny, nemá  
nebezpečné vlastnosti

$\text{CH}_3\text{COOH}$  - 33% vodný roztok, ch.č., C, Mr = 60,05

$\text{CuCl}$  - ch.č., Lachema Brno,  $X_i$ , Mr = 98,99

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - p.a., Lachema Brno,  $X_i$ , N, Mr = 249,69

Duopon 40 - směs tenzidů s netoxickým organickým rozpouštědlem

$\text{H}_2\text{O}_2$  - 30% vodný roztok, Penta Chrudim, O,C, Mr = 34,01

$\text{H}_2\text{SO}_4$  - p.a., Lachema Brno, 96% vodný roztok.,C, Mr = 98,08

$\text{NaCl}$  - ch.č. Lachema Brno, nemá nebezpečnou vlastnost, Mr = 58,43

$\text{NaClO}$  - tech., Univelchem,C, Mr =74,43

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  - ch.č., Lachema Brno,  $X_i$ , Mr = 105,99

$\text{NaOH}$  - ch.č. , Lachema Brno, C, Mr = 40,00

$\text{NH}_3$  - p.a. , 25% vodný roztok, Lachema Brno, C, Mr = 17,03

Retardon A - sekvestrační prostředek bílkovinné povahy, účinnou složkou jsou sodné  
soli kyselin protalbinové a lysalbinové

$\text{TiO}_2$  - ch.č., Precheza Přerov, bez nebezpečných vlastností, Mr = 79,91

## 6.2 Použitý textilní materiál

1/ režná textilie, plátno - vazba P 1/1 s dostavou [1cm x 1cm] 20x14 nití, materiál bavlna, osnovní příze OE s jemností 20 tex, útková příze OE s jemností 20 tex, plošná hmotnost 70 g/m<sup>2</sup>, vzorky jsou v práci dále označovány jako **S**.

2/ režná textilie, plátno - vazba P 1/1 s dostavou [1cm x 1cm] 20x19 , materiál bavlna, osnovní příze OE s jemností 20 tex, útková příze OE s jemností 20 tex, plošná hmotnost 80 g/m<sup>2</sup>, vzorky jsou v práci dále označovány jako **N**.

3/ režná textilie, kepr – vazba K 2/1 s dostavou [1cm x 1cm] 33/19, materiál bavlna - mako, osnovní příze AC s jemností 50 tex, útková příze AC s jemností 35,5 tex, plošná hmotnost 235 g/m<sup>2</sup>, vzorky jsou v práci dále označovány jako **K**

## 6.3 Použité přístroje

1/ zářivka EVERSUN, průměr 38 mm,délka 590 mm, 40 W/230 V, výrobce OSRAM

2/ zářič ULTRA-VITALUX , průměr 127 mm, délka 185 mm, 300W/230 V, patice E27, výrobce OSRAM

3/ zářič-výbojka ULTRAMED, průměr 14 mm,délka 104 mm, 400W/230 V,patice R7s, výrobce OSRAM

4/ zdroj UV záření, N 36K, v.č. 598 1006, P = 4x6 W, výrobce Laborgeräte und Ultraviolet-strahler, D- 69 168 Wiesbach

5/ viskozimetr Ubbelohde č.1, stopky

6/ trhací zařízení UTS Test Systeme, výrobce Stifelmayer Prüftechnik, r.v. 2000

7/ spektrofotometr Cintra 202 (GBC Austrálie)

## 6.4 Přípravné práce a předúprava vzorků

Plošné textilie popsané v článku 6.2. bylo nutné odšlichtovat pro snadnější a rovnoměrnější průnik chemikálií při bělení. Šlichta byla identifikována jako škrobová pomocí jodidového roztoku a jodu. Modré zabarvení identifikovalo šlichtu.

Odšlichtování se provádělo dle tohoto pracovního postupu:

2 - 4 g/l      Texamylu NU

0,5 - 1 g/l    Slovafolu 909

1 g/l          NaCl

úprava pH = 6 – 7, délka lázně 1:100, působení lázně 15 min při 90°C.

skutečná násada:

150 g textilního materiálu

15l lázně obsahuje:

60 g/l      Texamylu NU

15 g/l      Slovafolu 909

15 g/l      NaCl

pH bylo upraveno pomocí universálního papírku a roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na pH=7.

Doba odšlichtování 15 min .

Po odšlichtování byla provedena opět zkouška roztokem jodu v jodidu draselném. Zabarvení reakce bylo žluté, tudíž tkaniny byly zbaveny šlichty. Následně byly textilie nastříhány na sady po třech vzorcích o rozměru 10x20 cm a 15 vzorcích o rozměrech 3x5 cm pro spektroskopii. Vzorky 3x5 cm byly určeny pro časové řady u umělých zdrojů.

## 6.5 Standardní metody bělení

### 6.5.1 Bělení peroxidem vodíku

Bělící lázeň obsahuje:

20 ml/l          30%  $\text{H}_2\text{O}_2$

20 ml/l          vodního skla (30% vodný roztok  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  . NaOH)

0,5 - 1g/l      Retardonu A

0,2 - 0,5 g/l   Spolionu 8

5 ml/l                Slovatonu O

pH = 10 - 12, délka lázně 1:50, praní v horké a studené vodě.

Bělení probíhá 60 min při 90°C.

skutečná násada:

43 g textilního materiálu

2,15 l lázně obsahuje:

43 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$

1 g        Spolionu 8

10,75 g Slovatonu O

2,15 g Retardon A

43 ml vodního skla (30% vodný roztok  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{NaOH}$ )

### 6.5.2 Bělení chlornanem sodným

Bělící lázeň obsahuje:

2 - 4 g/l        aktivního chlóru

3 - 6 g/l         $\text{Na}_2\text{CO}_3$

0,3 - 5 g/l        Alfonalu K

délka lázně 1:100, pH=10-11, t= 20-25°C, Bělení probíhá 60 min.

Po procesu propláchneme studenou vodou a neutralizujeme v lázni obsahující 3 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Antichlorace nebyla prováděna.

skutečná násada:

byla zjištěna hustota roztoku NaClO a koncentrace aktivního Cl dle tabulek.

$\text{P}(\text{NaClO}) = 1,21 \text{ g/m}^3 \rightarrow 148,22 \text{ g/l}$  aktivního chlóru,

násada pro materiál :

77 g textilního materiálu

7700 ml lázně obsahuje:

207 ml        roztoku NaClO

46 g         $\text{Na}_2\text{CO}_3$

1,6 g        Alfonalu K

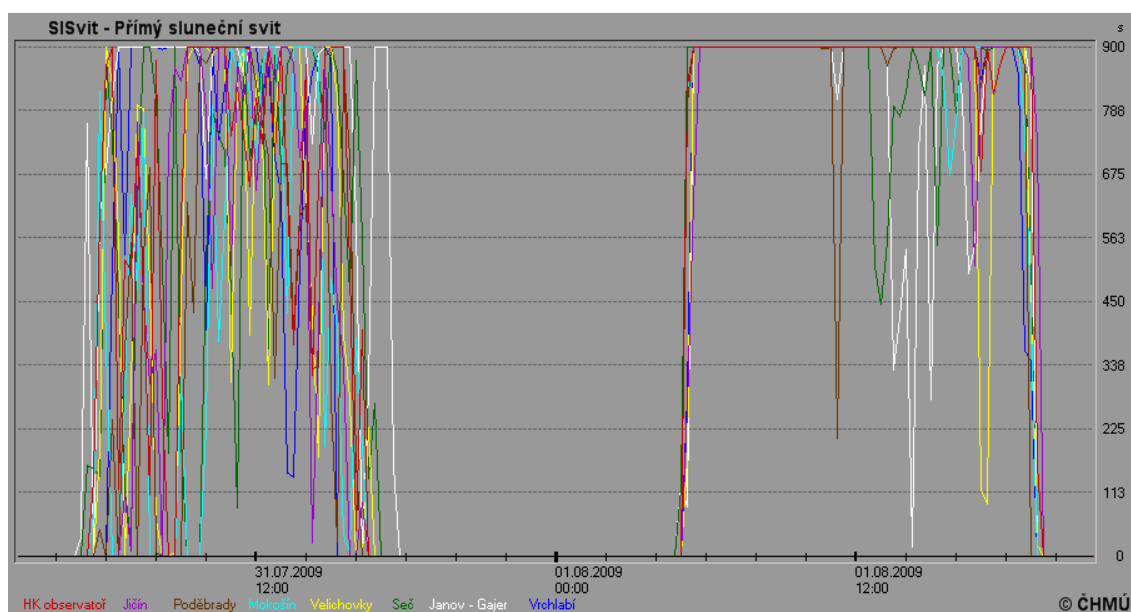
alkalita lázně byla upravena na pH= 11

Neutralizace po bělení byla provedena ve vodném roztoku o obsahu 3 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 6.6 Srovnávací metoda bělení vlivem slunečního záření

Bělení účinkem slunečního záření bylo provedeno v Jaroměři dne 31.7.2009 v době od 9,0 do 19,0 hod., a dne 1.8.2009 od 9,00 hod do 19,00 hod. Vlhkost vzduchu dne 31. července byla 13 % a dne 1. srpna byla 14 %. Průměrná teplota vzduchu byla dne 31. července 28,8 °C a dne 1. srpna byla 27,5°C. Tlak vzduchu v obou dnech byl 103,174 kPa. Pro srovnávání máme k dispozici sadu vzorků s jednodenní a dvoudenní expozicí. Každou hodinu bylo prováděno kropení textilií.

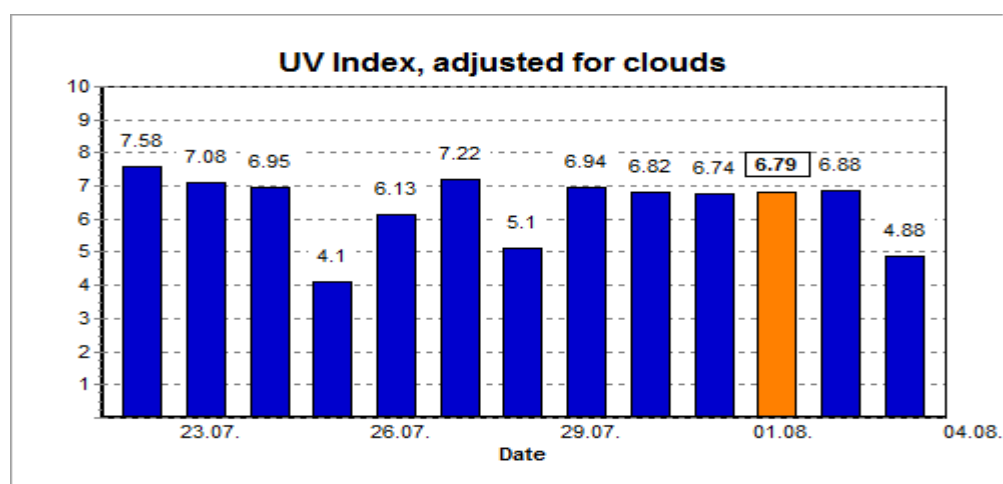
Graf č. 1: Intenzita slunečního svitu ve dnech 31.7 a 1.8. 2009



Pozn.: Velichovky jsou zeměpisně nejbližší k experimentálnímu místu.



Graf č.2: UV Index ve dnech 31. července a 1. srpna 2009



## 6.7 Bělení různými zdroji UV záření

Bělení bylo provedeno na čtyřech typech zdrojů v časových řadách a to na třech typech textilií v prostředí 0,05% vodného roztoku  $\text{TiO}_2$  a vody. Bělení bylo provedeno při laboratorní teplotě.

Při měření na přístroji N36K, který byl osazen čtyřmi zářivkami o stejném výkonu a vlnové délce., náležející do UVC oblasti. Bylo osvětlováno těmito výbojkami zaznamenanými v tabulce č.1.

Tabulka č.1: [32]

číslo	Model	Vlnová délka [ nm ]	Příkon [ W ]	Intenzita [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]*
1	VL - 6.M	254	6	1,7

\* měřeno ve vzdálenosti 0,15 m, intenzita je uváděna jako celková, skutečná

Obrázek č.1: Přístroj N36K



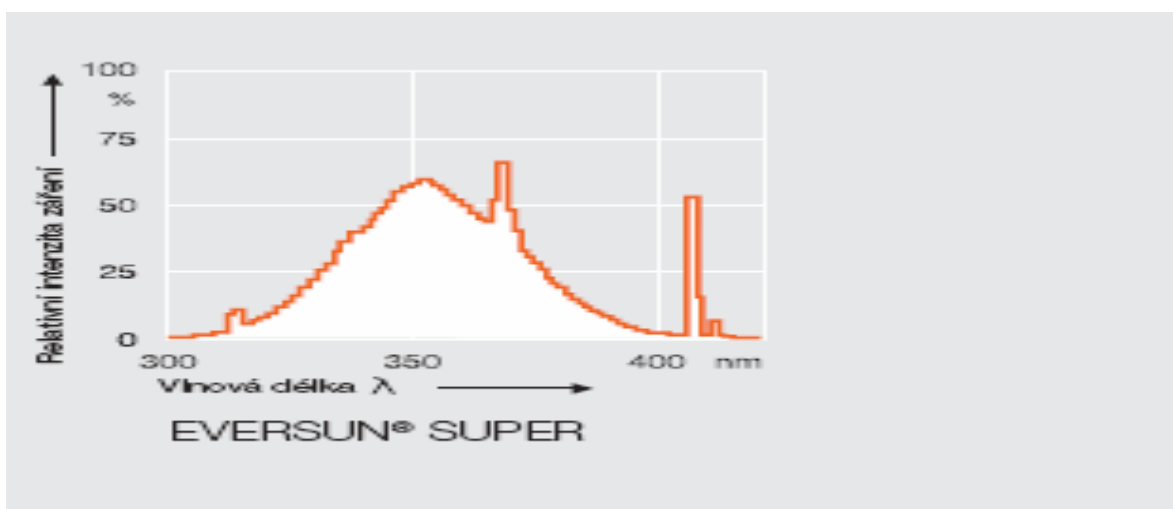
Dalším typem zářiče byla zářivka EVERSUN . V tabulce nalezneme informace potřebné pro objektivní hodnocení experimentu. Zdroj vysílá záření v UVA a UVB oblasti. Ve skříni, ve které byl pokus prováděn, byly osazeny dvě trubice.

Tabulka č.2:

číslo	Model	Příkon [ W ]	Intenzita [ W/m <sup>2</sup> ]*	Výkon zářiče v UV oblasti [W]	Intenzita [W/m <sup>2</sup> ] v UVA / UVB oblasti
1	EVERSUN	40	9,96	8,1 / 0,06	2,01 / 0,015

\* měřeno ve vzdálenosti 0,43 m, intenzita je uváděna jako celková, skutečná

Graf č.3: Průběh záření zdroje EVERSUN.



Obrázek č.2: Zdroje EVERSUN. (zářivky osazené do patic, částečný záběr na skříň)



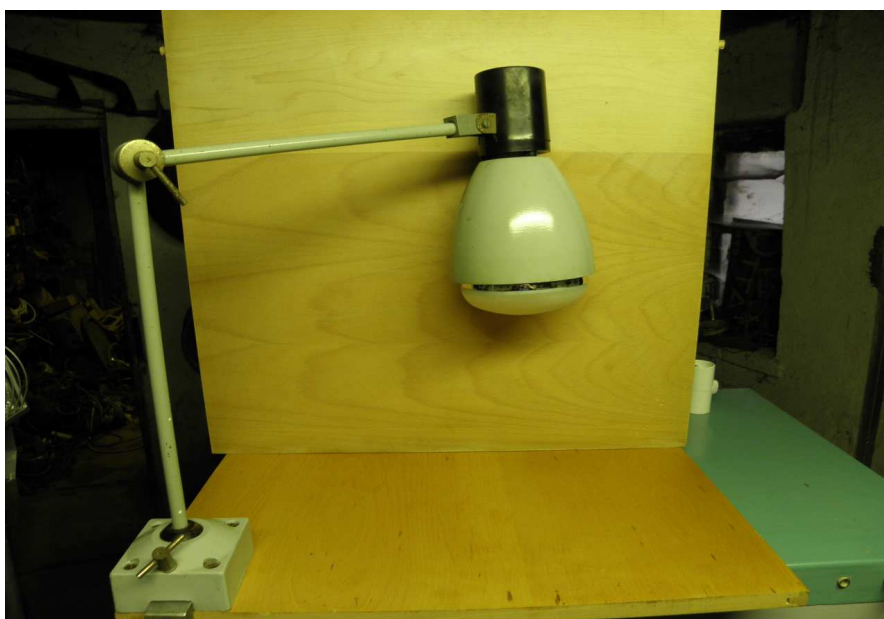
Předposledním typem zdroje záření použitým v diplomové práci je zářič ULTRA-VITALUX. Zdroj emituje záření v UVA a UVB oblasti. Tento zářič byl upevněn v nastavitelném stolním svítidle s paticí úměrnou výkonu zářiče.

Tabulka č.3:

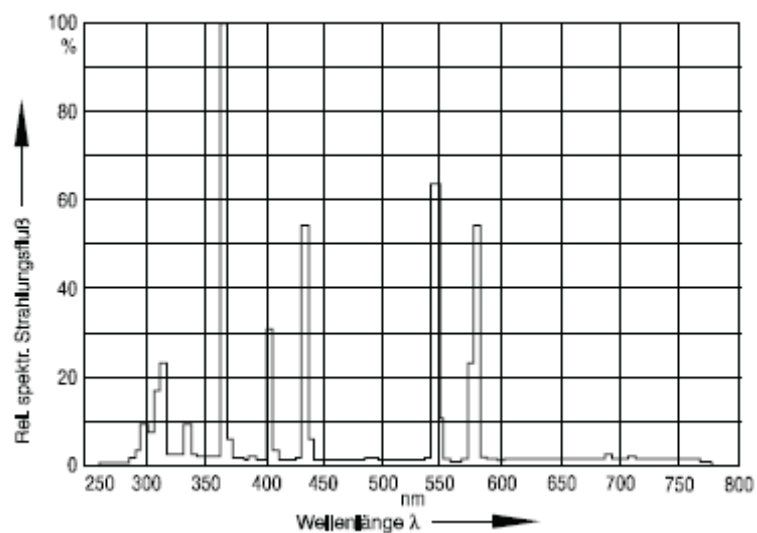
číslo	Model	Příkon [ W ]	Výkon zářiče v UV oblasti [W]	Intenzita [ W/m <sup>2</sup> ]*	Intenzita [ W/m <sup>2</sup> ] v UVA / UVB oblasti
1	Ultra-vitalux	300	13,6 / 3,0	57,47	2,605 / 0,575

\* měřeno ve vzdálenosti 0,41 m, intenzita je uváděna jako celková, skutečná

Obrázek č. 3: Zdroj ULTRA-VITALUX.( upevnění bez skříně)



Graf č 4: Průběh záření zářiče Ultra-vitalux.



Čtvrtým zdrojem záření použitým v této práci je vysokotlaká výbojka ULTRAMED, s parametry uvedenými v tabulce. Zářič byl upevněn v halogenovém svítidle bez krycího skla s upravenými roztečemi patic.

Tabulka č. 4:

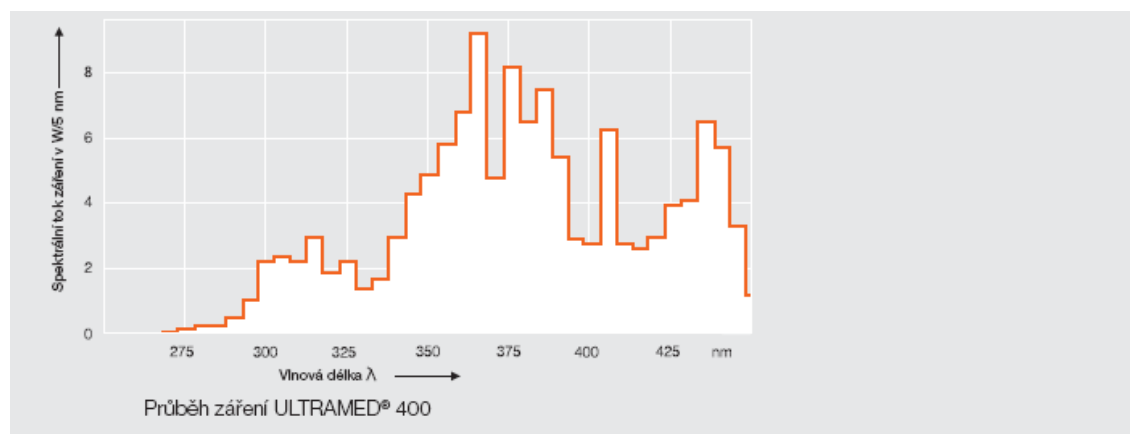
číslo	Model	Příkon [ W ]	Výkon zářiče v UV oblasti [W]	Intenzita [ W/m <sup>2</sup> ]*	Intenzita [ W/m <sup>2</sup> ] v UVA / UVB oblasti
1	Ultramed	400	88,0 / 8,0	85,49	18,81 / 1,71

\* měřeno ve vzdálenosti 0,63 m, intenzita je uváděna jako celková, skutečná

Obrázek č.4 : Zdroj ULTRAMED (detail upevnění bez skříně)



Graf č 5: Průběh záření zářiče Ultramed



## 6.8 Měření běli

Vzorky byly po expozici usušeny, vyžehleny a změřeny souřadnice barevnosti xyz na spektrofometru Cintra 202. Jde o dvoupaprskový přístroj s možností měření barevnosti v Lab, nebo xyz souřadnicích ve vlnových délkách od 360 do 760 nm. Další variantou měření je použití srovnávání vzorků se standartem a nebo použití absolutních hodnot.

V práci bylo použito vyhodnocení v absolutních hodnotách. Pro měření bylo použito denního světla definovaného jako D65 a úhlu pohledu normálního pozorovatele tj. 2°. Bělost dle Bergmanna byla stanovena výpočtem ze souřadnic x,y,z pomocí vzorce:

$$W = y + 3,452 z - 3,908x$$

## 6.9 Měření pevnosti

Měření pevnosti proběhlo dle normy ASTM D 5035-95, validované v roce 2003.

Vzorek byl nastříhán na šíři 5 cm a délku 15 cm. Poté byl vypárán na šíři 2,5 cm. Temperace vzorku v délce 24 hod. proběhla při 20°C a 65% vlhkosti dle normy ČSN EN 20 139 – Textilie - normální ovzduší pro klimatizování a zkoušení. Rozteč pneumatických čelistí byla v délce 7,5 cm. Předpětí vzorku bylo nastaveno na 2 N a rychlost posuvu byla zvolena 305 mm/ min. Norma ASTM byla zvolena z toho důvodu, jelikož nebylo možné exponovat UV zářením větší vzorek.

## 6.10 Měření viskozity

Roztoky chemikálií pro stanovení viskozity byly připraveny dle ČSN 80 06 01 - stanovení PPS celulózových vláken, a to takto:

a/ příprava kuoxamu:

160 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  p.a. se rozpustí v 800 ml destilované vody a přidá se 880ml 25% amoniaku. Doplníme po rysku ve 2000 ml odměrné baňce destilovanou vodou.

b/ příprava hydroxidu sodného:

200 g NaOH rozpustíme v 800 ml vody

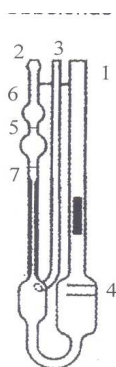
c/ příprava textilního materiálu:

Pro dobré rozpouštění textilního materiálu je vhodné materiál roztřepit a nastříhat a jemně rozcupovat.

d/ příprava celulózového roztoku:

0,6 g CuCl a 50 ml kuoxamu se třepe do rozpuštění. Vloží se vláknenný materiál o hmotnosti 25 mg a po smočení se přidají 4 ml roztoku NaOH. Následně se celulózovým roztokem třepe do úplného rozpuštění.

e/ Ubbdelohdeho viskozimetr s kapilárou upneme do stojánku. Do viskozimetru nalijeme trubicí **1** tolik vzorku, aby hladina v nádobce byla mezi ryskami. Hadicí, nasazenou na konec trubice **2**, nasajeme pomocí ucpané trubice **3**, nasajeme kapalinu nad značku **5** a nejvýše do ½ baňky **6**. Pak uvolníme otvory **2** a **3** a necháme volně kapalinu vytékat. Měříme čas průchodu menisku mezi značkami **5** a **7**. Měření opakujeme třikrát a dbáme na udržení konstantní teploty. Měření provedeme pro zkušební vzorky a čisté rozpouštědlo



Obr.4: Ubbelohdeho viskozimetr

f/ vypočteme PPS dle vzorců :

1/ výpočet měrné viskozity:  $\eta_r = \eta / \eta_0 - 1$  nebo  $\eta_r = \rho * t / (\rho_0 * t_0 - 1)$

$\eta_r$  - relativní viskozita

$\eta$  - viskozita celulózového roztoku

$\eta_0$  - viskozita rozpouštědla

$\rho_0$  - hustota rozpouštědla

$\rho$  – hustota vzorku

$t$  - čas průchodu menisku vzorku

$t_0$  - čas průchodu menisku rozpouštědla

2/ výpočet PPS

$$\text{PPS} = a / c$$

c = koncentrace celulózy v roztoku udávaná v g/100 ml

$$a = \eta_r / (1 + 0,28 \eta_r) * 10^3 / 6,1$$

### 6.11 Stanovení $\alpha$ -celulózy

V práci byla použita metodika dle normy GOST 6840-54, z praktických důvodů.

Metoda stanovení se provádí takto:

3 g celulózy postupně zalejeme 45 ml temperovaného 17,5% roztoku NaOH:

1/ nejprve přilijeme 15 ml a 2-3 min mícháme

2/ přilijeme 30 ml a 1 min mícháme

3/ necháme 45 min odstát

4/ přilijeme 45 ml 20°C ( s tolerancí 0,2°C) teplé vody, mícháme 2 min

5/ odfiltrujeme a promyjeme rychle 9,5% roztokem NaOH

6/ promyjeme vodou do ztráty alkalické reakce (fenolftaleinový papírek), vysušíme při 100°C do konstantní hmotnosti a zvážíme

7/ samostatně navážíme 3 g celulózy a stanovíme obsah vlhkosti

$$\% \alpha\text{-celulózy} = 100 * (\text{hmotnost vysušeného vzorku} / \text{navážka})$$

ve vztahu je nutno počítat se suchou celulózou



## 7. Výsledky měření

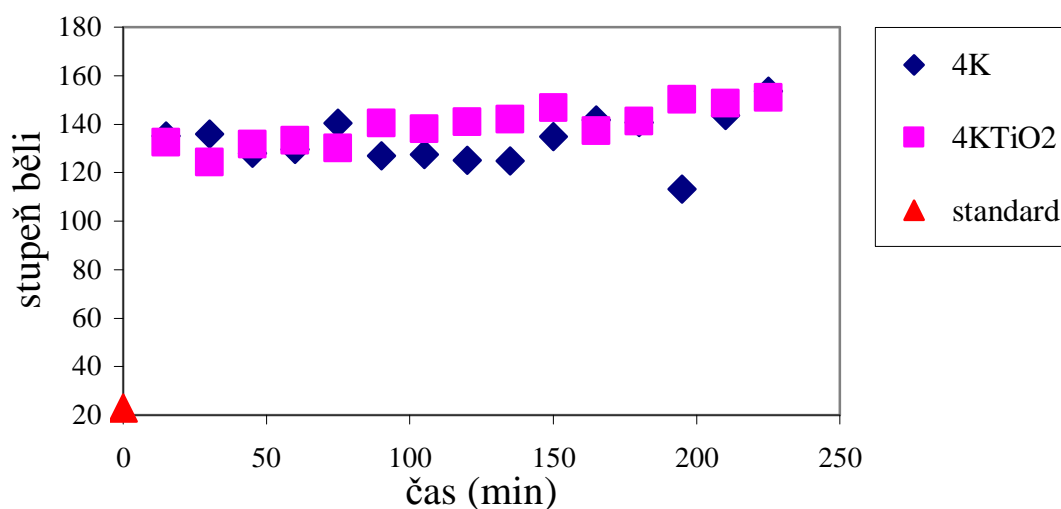
### 7.1. Expozice přístrojem N36K

Experiment byl proveden s přístrojem obráceným vzhůru. Vzdálenost zdrojů od ozařovaného materiálu byla 0,15 m. Teplota okolí měřená v bezprostřední blízkosti byla 21°C. Textilní materiál byl zcela ztropen vodou nebo roztokem  $\text{TiO}_2$ , tak že roztoky odkapávaly, jelikož materiál byl přesycen. Textilní materiál byl položen na sítěch vzdálených 30 mm od podkladu. Vzorky byly nastříhány na rozměr 20x50 mm pro měření běli a 60x250 mm pro ostatní zkoušky.

**Tabulka č. 1:** Měření stupně běli keprové tkaniny – K

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez $\text{TiO}_2$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
standard	0	23,00	23,00
1	15	134,99	132,59
2	30	135,84	124,23
3	45	128,06	131,70
4	60	129,68	133,33
5	75	140,50	130,21
6	90	126,98	140,39
7	105	127,41	137,96
8	120	124,98	141,02
9	135	124,94	142,10
10	150	134,74	146,84
11	165	141,78	137,20
12	180	140,72	141,13
13	195	113,12	150,26
14	210	143,45	148,66
15	225	153,67	151

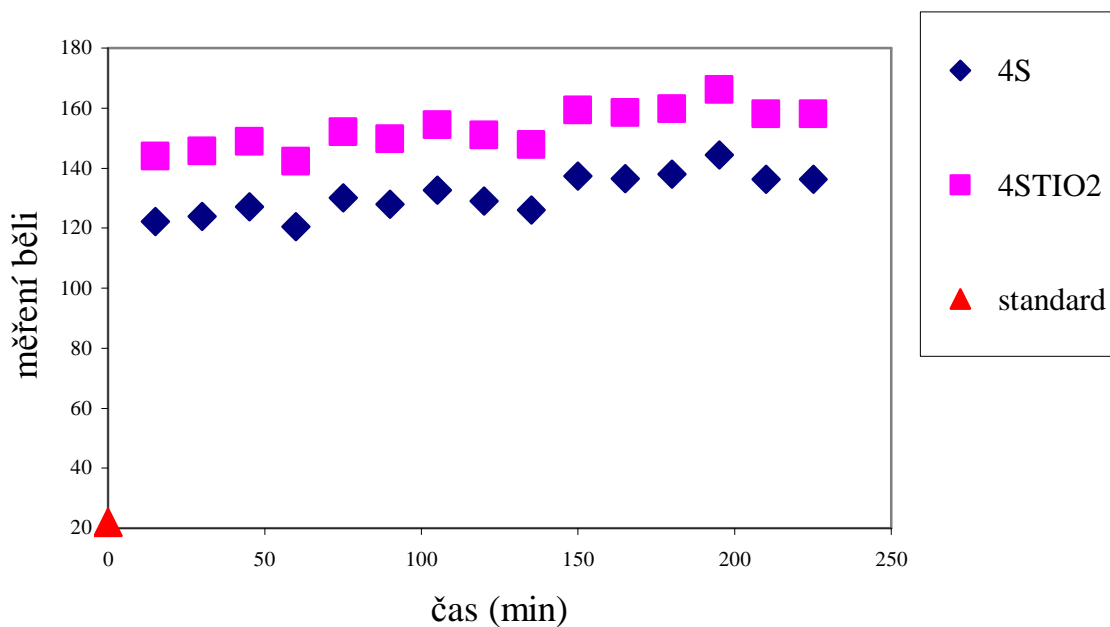
**Graf č. 1:** Závislost stupně běli na době expozice keprové tkaniny - K



**Tabulka č. 2:** Měření stupně běli plátna - S

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez $\text{TiO}_2$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
standard	0	21,83	21,83
1	15	122,14	143,98
2	30	123,80	145,63
3	45	127,02	148,85
4	60	120,42	142,25
5	75	130,12	151,96
6	90	127,84	149,67
7	105	132,59	154,43
8	120	129,05	150,88
9	135	126,03	147,87
10	150	137,39	159,23
11	165	136,51	158,35
12	180	137,92	159,76
13	195	144,27	166,11
14	210	136,16	157,99
15	225	136,26	158,10

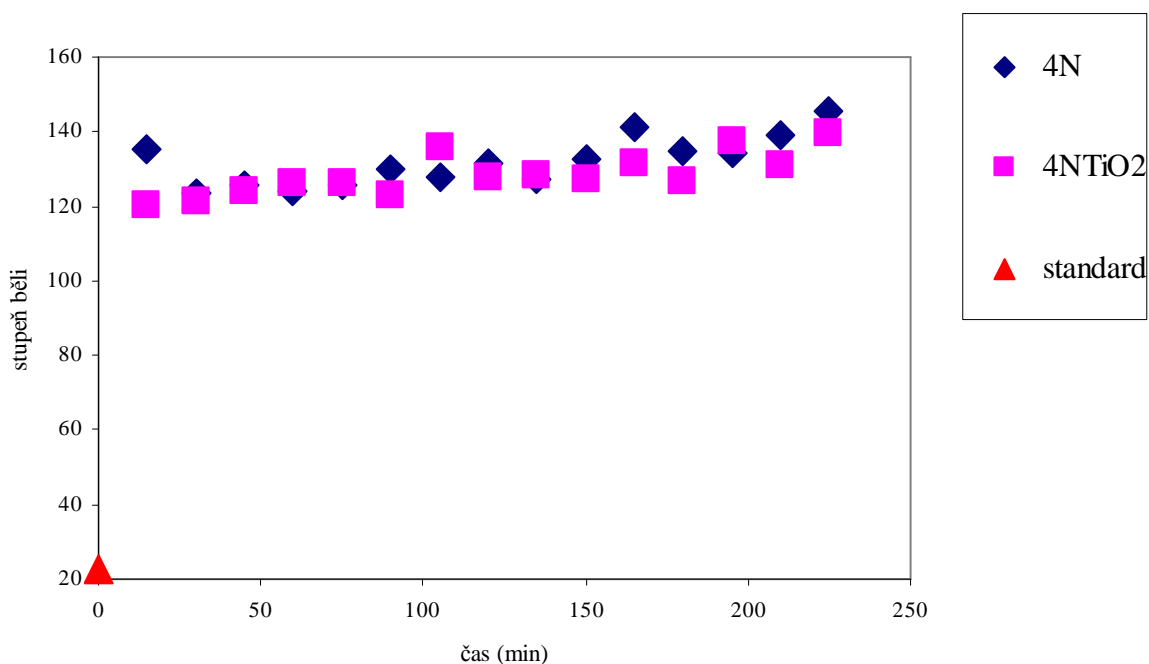
**Graf č. 2:** Závislost stupně běli na době expozice plátna - S



**Tabulka č. 3:** Měření stupně běli plátina - N

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez TiO <sub>2</sub>	stupeň běli s TiO <sub>2</sub>
standard	0	22,94	22,94
1	15	135,14	120,53
2	30	123,63	121,62
3	45	125,71	123,90
4	60	124,14	126,24
5	75	125,66	126,44
6	90	129,86	123,23
7	105	127,88	135,93
8	120	131,73	127,71
9	135	127,51	128,53
10	150	132,58	127,17
11	165	141,29	131,50
12	180	134,61	126,60
13	195	134,27	137,55
14	210	139,23	131,13
15	225	145,74	139,51

**Graf č. 3:** Závislost stupně běli na době expozice plátina – N



**Diskuze výsledků:** Dle výsledků stupně běli lze říci, že bělení probíhá světlem v UVC oblasti a v dalším průběhu se téměř nemění. U tohoto zdroje se nepodařilo prokázat vliv oxidu titaničitého na kinetiku bělení UV zářením. Také vliv struktury textilií se jeví jako zanedbatelný.

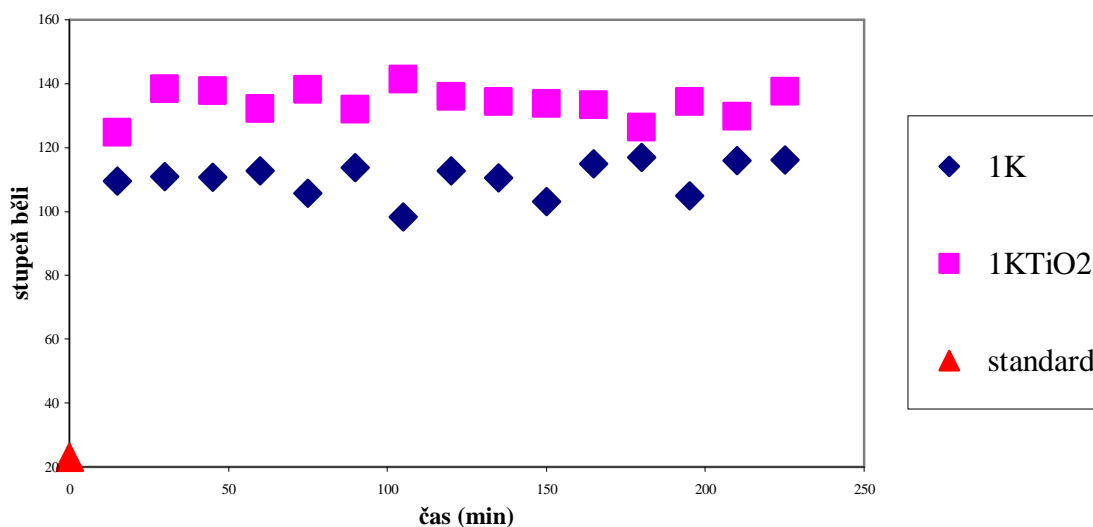
## 7.2. Expozice zdrojem Eversun

Experiment byl proveden v dřevěné cele se dvěma zářivkami – zdroji EVERSUN. .Vzdálenost zdrojů od ozařovaného materiálu byla 0,43 m. Teplota okolí měřená v bezprostřední blízkosti byla 21°C. Textilní materiál byl zcela ztropen vodou nebo roztokem  $\text{TiO}_2$ . takovým způsobem, že materiál již další množství nepojmul. Z důvodu snadného zajištění parametrů pokusu byla sledována relativní vlhkost vzduchu v cele a v momentě poklesu pod 50% byl materiál ztropen vodou a tím doplněn úbytek vlhkosti. Textilní materiál byl položen na sítech vzdálených 30 mm od podkladu. Vzorky byly nastříhány na rozměr 20x50 mm pro měření běli a 60x250 mm pro ostatní zkoušky.

**Tabulka č. 4:** Měření stupně běli keprové tkaniny - K

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez $\text{TiO}_2$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
standard	0	22,94	22,94
1	15	109,61	124,77
2	30	110,94	138,41
3	45	110,76	137,67
4	60	112,74	132,13
5	75	105,63	138,22
6	90	113,75	131,93
7	105	98,33	141,36
8	120	112,77	136,06
9	135	110,44	134,45
10	150	103,09	133,74
11	165	114,83	133,30
12	180	117,01	126,25
13	195	105,01	134,30
14	210	115,94	129,74
15	225	116,08	137,61

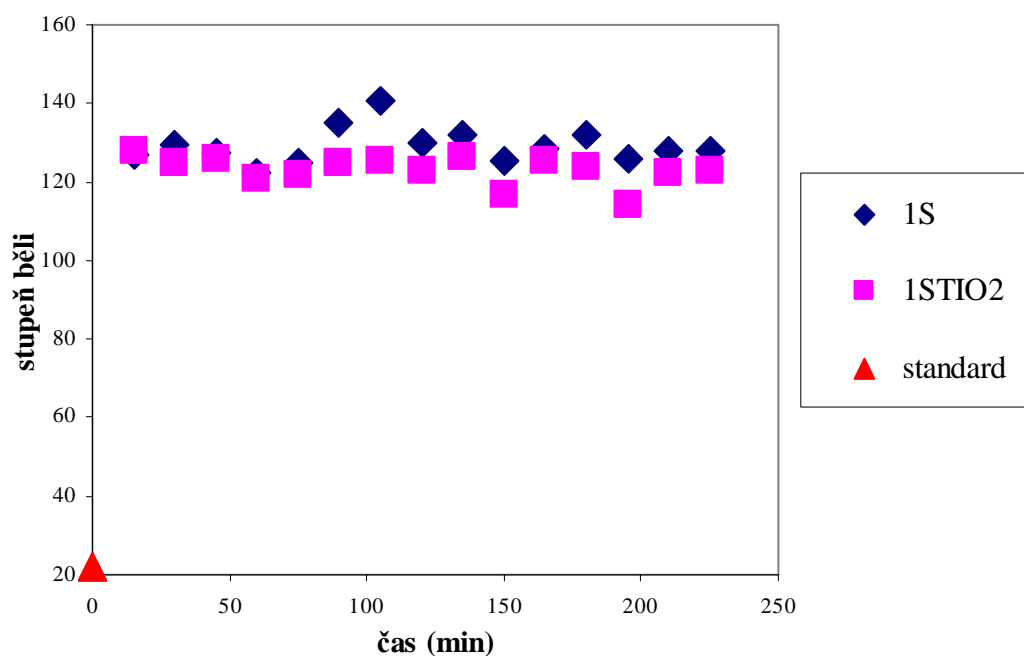
**Graf č. 4:** Závislost stupně běli na době expozice keprové tkaniny – K



**Tabulka č. 5:** Měření stupně běli plátna - S

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez TiO <sub>2</sub>	stupeň běli s TiO <sub>2</sub>
standard	0	21,83	21,83
1	15	126,72	128,02
2	30	129,27	124,93
3	45	127,38	125,97
4	60	122,25	120,69
5	75	124,69	121,61
6	90	134,81	124,65
7	105	140,63	125,41
8	120	129,92	122,68
9	135	132,23	126,26
10	150	125,59	116,68
11	165	128,65	125,43
12	180	132,15	124,07
13	195	125,90	114,10
14	210	128,05	122,21
15	225	127,97	122,84

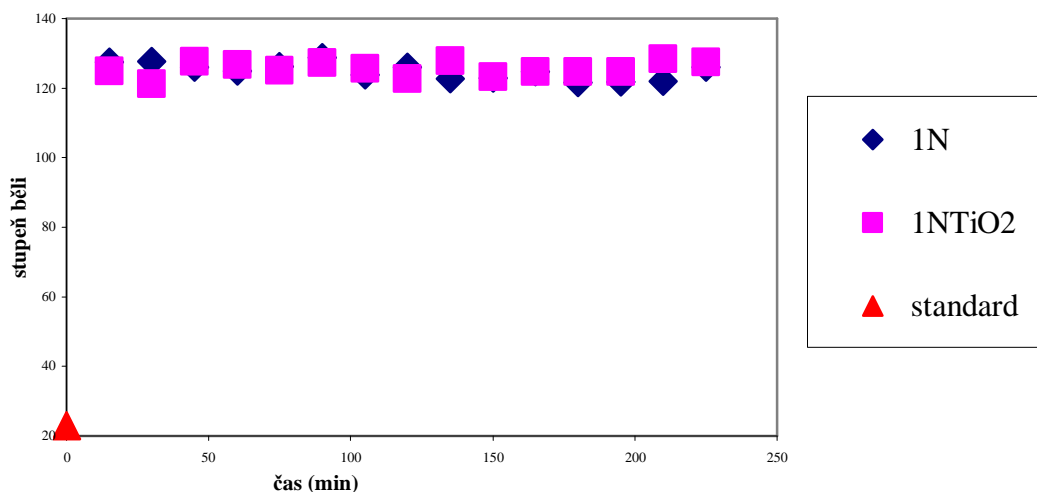
**Graf č. 5:** Závislost stupně běli na době expozice plátna – S



**Tabulka č. 6:** Měření stupně běli plátina - N

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez TiO <sub>2</sub>	stupeň běli s TiO <sub>2</sub>
standard	0	22,94	22,94
1	15	127,47	124,93
2	30	127,71	121,22
3	45	125,93	127,63
4	60	124,91	126,68
5	75	126,24	125,07
6	90	128,83	127,29
7	105	123,78	125,68
8	120	126,05	122,72
9	135	122,71	127,93
10	150	122,94	123,30
11	165	124,72	124,79
12	180	121,58	124,65
13	195	121,79	124,74
14	210	121,88	128,45
15	225	125,95	127,53

**Graf č. 6:** Závislost stupně běli na době expozice plátina – N



**Diskuze výsledků:** Hodnoty stupně běli dosažené zdrojem EVERSUN, který září převážně v UVA oblasti jsou srovnatelné pro všechny tři materiály. Kromě tkaniny K, u které se projevil vyšší stupeň běli při použití oxidu titaničitěho, se vliv oxidu titaničitěho na kinetiku bělení UV zářením neprojevil. Stupeň běli je řádově srovnatelný se stupněm běli dosaženým v případě přístroje N36K.

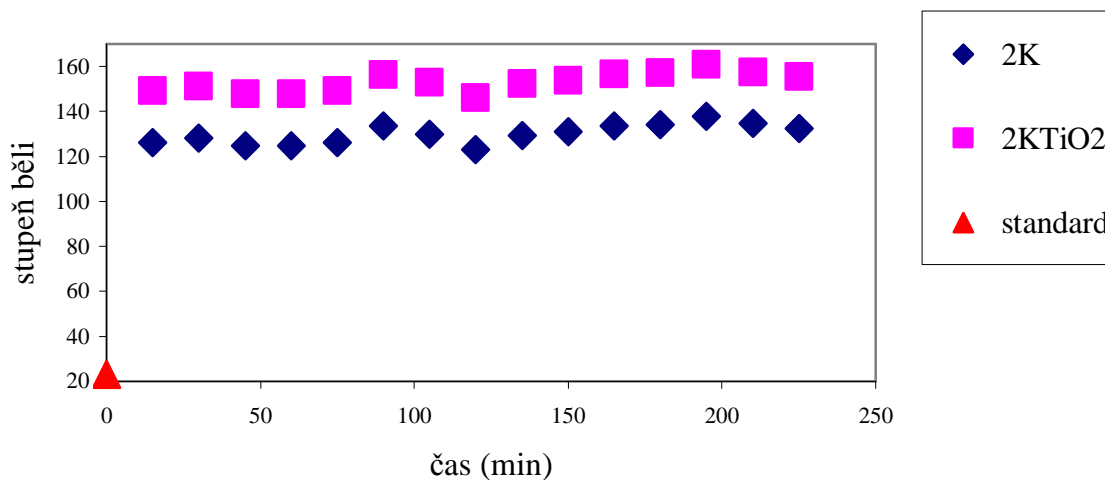
### 7.3. Expozice zdrojem ultra-vitalux

Experiment byl proveden v dřevěné cele s jedním zdrojem, zdrojem ULTRA-VITALUX. Zdroj vydává záření i v IR oblasti a proto byla volena větší vzdálenost od vzorků, aby nedošlo k jeho znehodnocení. Vzdálenost zdroje od ozařovaného materiálu byla 0,43 m. Teplota okolí měřená v bezprostřední blízkosti byla 22°C. Textilní materiál byl zcela zkropen vodou nebo roztokem  $\text{TiO}_2$  takovým způsobem, že materiál již další množství nesál. Z důvodu snadného zajištění parametrů pokusu byla sledována relativní vlhkost vzduchu v cele a v momentě poklesu pod 50% byl materiál zkropen vodou a tím doplněn úbytek vlhkosti. Textilní materiál byl položen na sítech vzdálených 30 mm od podkladu. Vzorky byly nastříhány na rozměr 20x50 mm pro měření běli a 60x250 mm pro ostatní zkoušky. Zdroj vysílá velmi silné záření a proto je nutné používat ochranné brýle (se skly DIN 9) a krém s vysokým UV faktorem.

**Tabulka č. 7:** Měření stupně běli keprové tkaniny - K

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez $\text{TiO}_2$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
standard	0	23,00	23,00
1	15	126,25	149,26
2	30	128,24	151,24
3	45	124,66	147,66
4	60	124,75	147,75
5	75	126,19	149,19
6	90	133,46	156,47
7	105	129,94	152,94
8	120	123,10	146,11
9	135	129,22	152,23
10	150	130,90	153,91
11	165	133,47	156,48
12	180	134,11	157,11
13	195	137,84	160,84
14	210	134,59	157,59
15	225	132,44	155,44

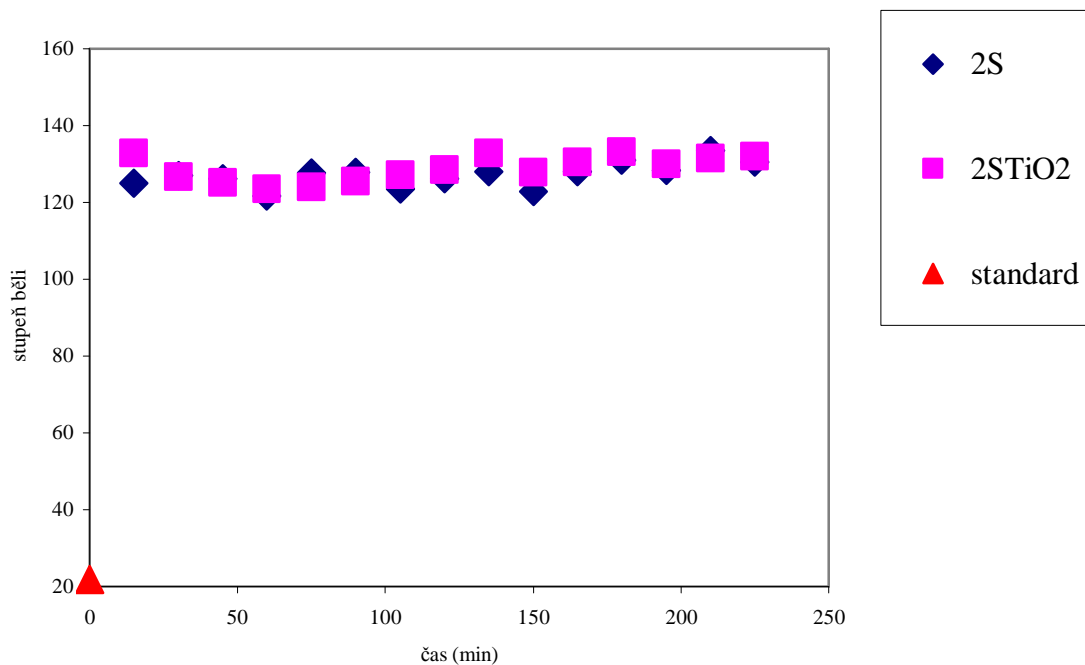
**Graf č. 7:** Závislost stupně běli na době keprové tkaniny – K



**Tabulka č. 8:** Měření stupně běli plátna - S

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez TiO <sub>2</sub>	stupeň běli s TiO <sub>2</sub>
standard	0	21,83	21,83
1	15	125,03	132,78
2	30	126,94	126,67
3	45	126,13	125,22
4	60	121,68	123,57
5	75	127,60	124,05
6	90	127,78	125,47
7	105	123,56	127,19
8	120	126,23	128,53
9	135	128,04	132,81
10	150	122,90	127,81
11	165	127,95	130,47
12	180	130,93	133,20
13	195	128,34	129,97
14	210	133,49	131,53
15	225	130,42	132,00

**Graf č. 8:** Závislost stupně běli na době expozice plátna – S

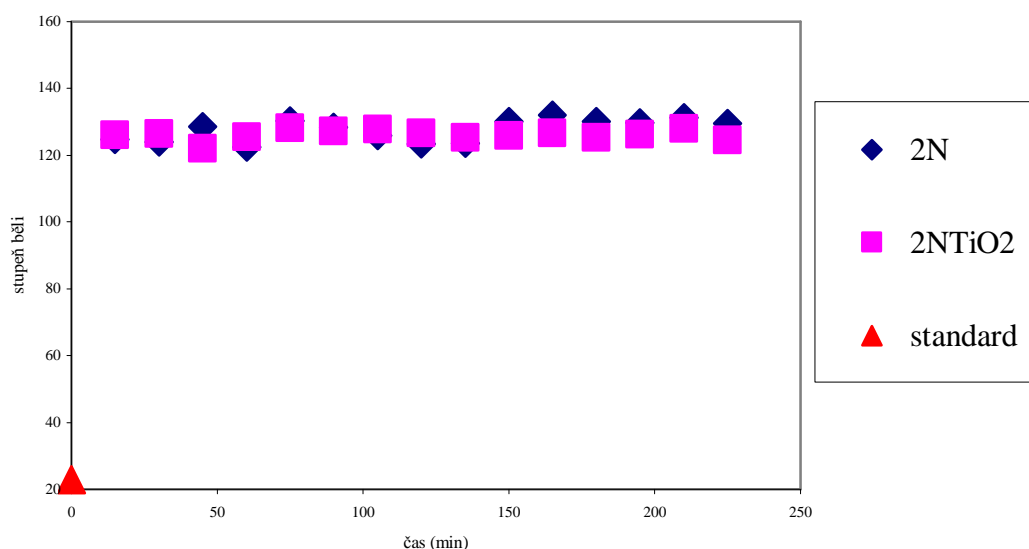




**Tabulka č. 9:** Měření stupně běli plátna - N

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez TiO <sub>2</sub>	stupeň běli s TiO <sub>2</sub>
standard	0	22,94	22,94
1	15	124,72	126,15
2	30	123,97	126,39
3	45	128,53	121,99
4	60	122,38	125,61
5	75	130,34	128,25
6	90	128,42	127,31
7	105	125,96	127,89
8	120	123,37	126,59
9	135	123,69	125,25
10	150	130,21	125,96
11	165	131,97	126,69
12	180	130,06	125,24
13	195	129,66	126,37
14	210	131,24	128,05
15	225	129,50	124,54

**Graf č. 9:** Závislost stupně běli na době expozice plátna – N



**Diskuze výsledků:** Stupeň běli dosažený zdrojem ultra-vitalux, který emituje záření v UVA a částečně v UVB oblasti, a je zdrojem s obdobným podílem UVA a UVB záření, jako je záření sluneční, je vyšší, než v předcházejících případech. Ani v tomto případě nelze jednoznačně dokumentovat jakýkoliv vliv oxidu titaničitého. Bohužel hodnoty běli dosahované průmyslovými metodami, se ani v tomto případě nepodařilo dosáhnout.

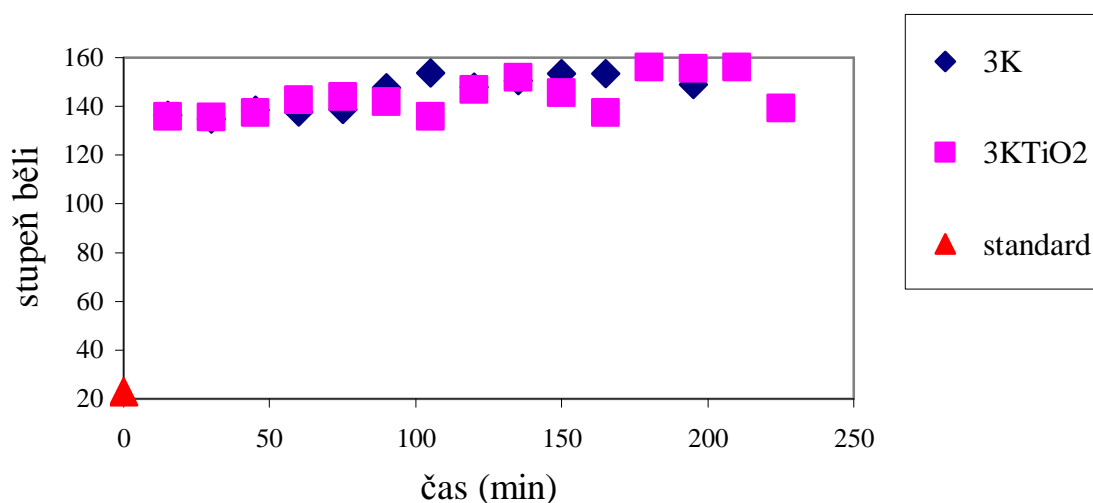
## 7.4.Expozice zdrojem ultramed

Experiment byl proveden v dřevěné cele s výbojkou ULTRAMED. Vzdálenost zdrojů od ozařovaného materiálu byla 0,63 m z důvodu značného tepelného výkonu. Teplota okolí měřená v bezprostřední blízkosti byla 24,5°C. Textilní materiál byl zcela zkropen vodou nebo roztokem  $\text{TiO}_2$ , tak že roztoky odkapávaly, jelikož materiál byl přesycen. Z důvodu snadného zajištění parametrů pokusu byla sledována relativní vlhkost vzduchu v cele a v momentě poklesu pod 50% byl materiál zkropen vodou a tím doplněn úbytek vlhkosti. Textilní materiál byl položen na sítech vzdálených 30 mm od podkladu. Vzorky byly nastříhány na rozměr 20x50 mm pro měření běli a 60x250 mm pro ostatní zkoušky. Zdroj vysílá velmi silné záření a proto je nutné používat ochranné brýle (se skly DIN 9) a krém s vysokým UV faktorem.

**Tabulka č. 10:** Měření stupně běli keprové tkaniny - K

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez $\text{TiO}_2$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
standard	0	23,00	23,00
1	15	136,23	135,83
2	30	134,76	135,57
3	45	138,42	137,29
4	60	137,66	142,53
5	75	138,74	144,06
6	90	147,63	141,74
7	105	153,77	135,86
8	120	147,96	146,74
9	135	150,42	151,72
10	150	153,50	145,64
11	165	153,55	137,32
12	180	162,31	156,15
13	195	148,93	155,47
14	210	160,21	156,00
15	225	163,45	139,12

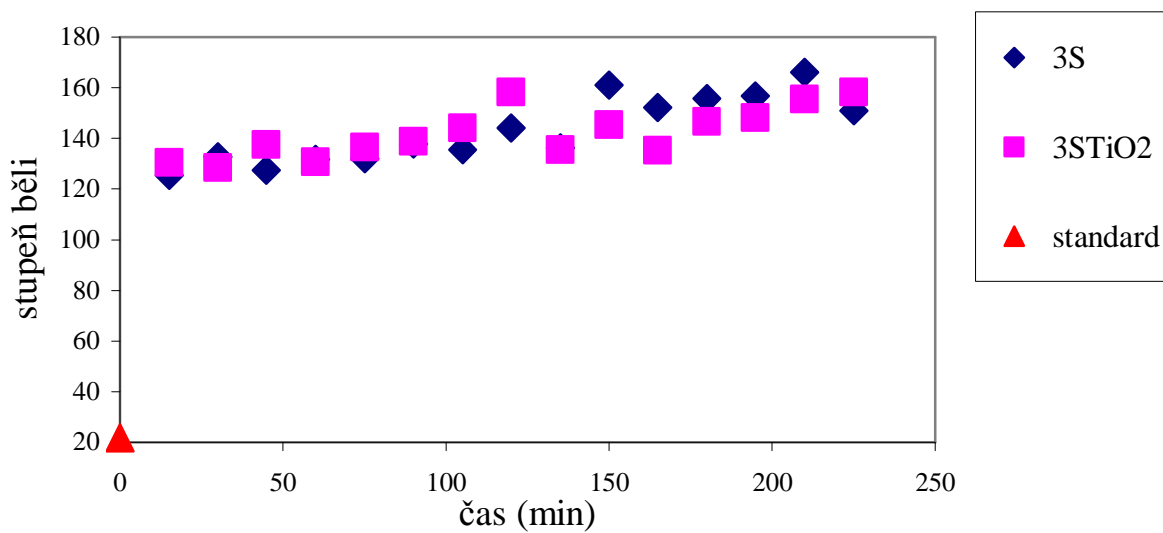
**Graf č. 10:** Závislost stupně běli na době keprové tkaniny - K



**Tabulka č. 11:** Měření stupně běli plátna - S

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez $\text{TiO}_2$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
standard	0	21,83	21,83
1	15	125,52	130,50
2	30	132,68	128,48
3	45	127,39	137,57
4	60	131,81	130,76
5	75	132,02	136,53
6	90	137,83	138,79
7	105	135,48	144,07
8	120	144,22	158,27
9	135	136,35	135,54
10	150	161,09	145,37
11	165	152,22	135,37
12	180	155,72	146,52
13	195	156,68	148,03
14	210	166,03	155,47
15	225	150,81	158,14

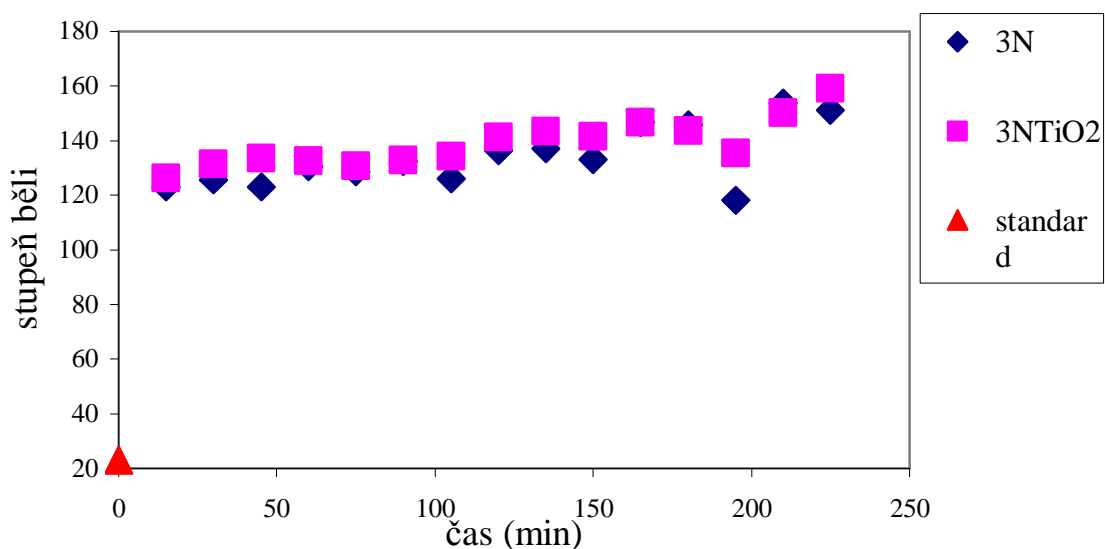
**Graf č. 11:** Závislost stupně běli na době expozice plátna – S



**Tabulka č. 12:** Měření stupně běli plátna - N

vzorek číslo	čas expozice (min)	stupeň běli bez TiO <sub>2</sub>	stupeň běli s TiO <sub>2</sub>
standard	0	22,94	22,94
1	15	123,03	126,27
2	30	125,56	131,61
3	45	122,97	133,72
4	60	130,46	132,66
5	75	128,76	130,83
6	90	132,36	132,80
7	105	126,00	134,25
8	120	136,31	141,45
9	135	137,18	143,42
10	150	133,05	141,57
11	165	146,81	146,70
12	180	145,75	143,68
13	195	118,15	135,47
14	210	153,82	150,25
15	225	151,18	159,22

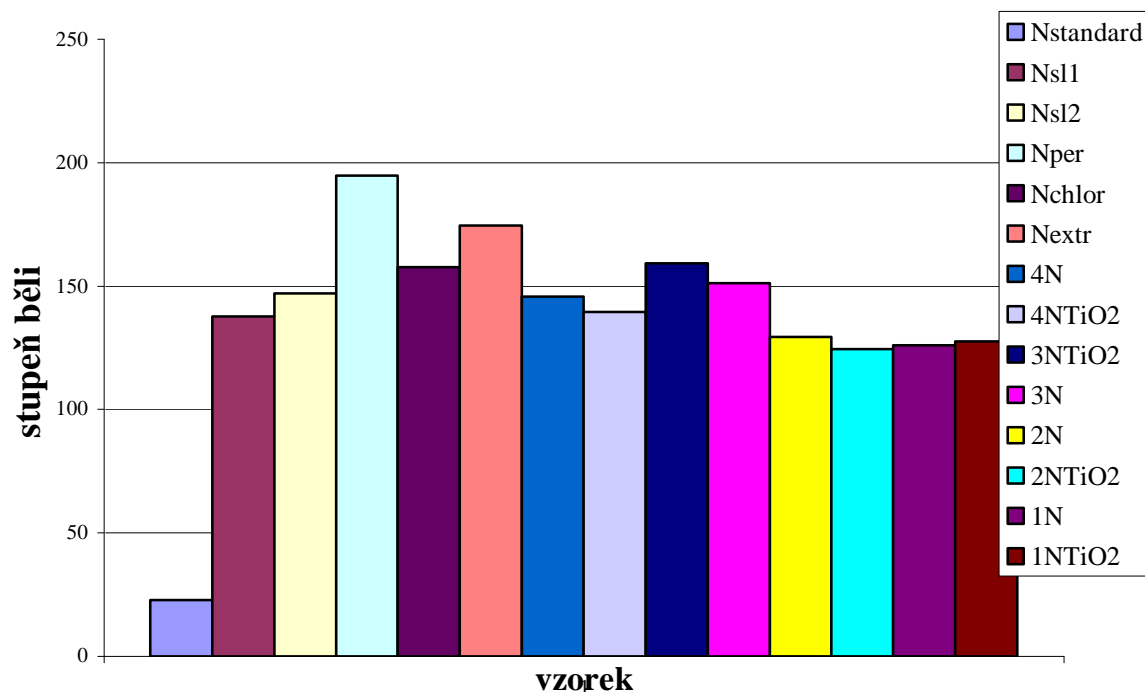
**Graf č. 12:** Závislost stupně běli na době expozice plátna – N



**Diskuze výsledků:** Stupeň běli dosažený zdrojem ultramed, který emituje záření v UVA a částečně v UVB oblasti, je vyšší, než v předcházejících případech. Ani v tomto případě nelze jednoznačně dokumentovat jakýkoliv vliv oxidu titaničitého. Bohužel hodnot běli dosahovaných průmyslovými metodami, se ani v tomto případě nepodařilo dosáhnout. V průběhu vyhodnocování stupně běli dosažených jednotlivými zdroji bylo zjištěno, že stupeň běli byl dosažen v kratším časovém intervalu, než byl původně zvolený interval 15 min. Dalším pokračováním bělicího procesu až do doby působení v délce 225 min došlo u všech zdrojů jen k mírným změnám. Proto bylo přistoupeno k dalšímu pozorování kinetiky procesu bělení pomocí světelného záření.

## 7.5. Standardní vzorky

**Graf č. 13:** Závislost stupně běli plátina –N na použitých metodách bělení

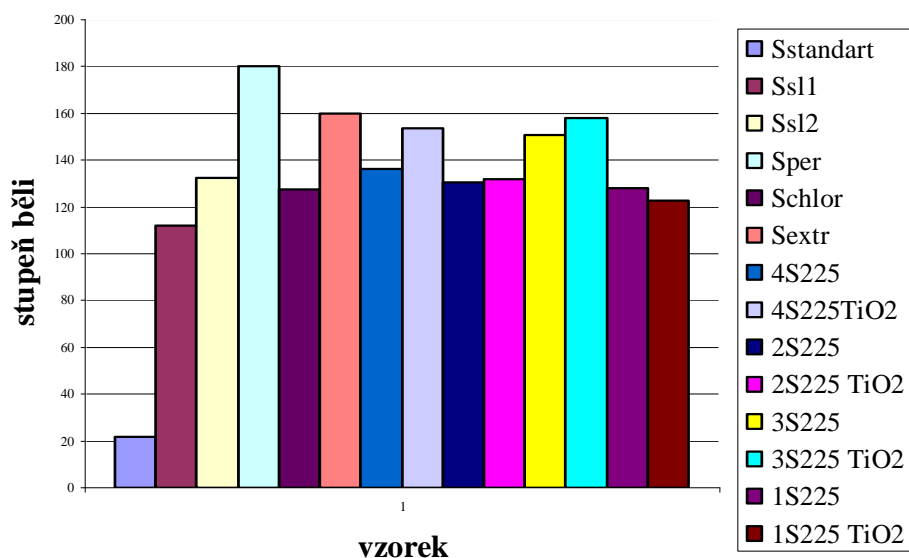


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 13:** Závislost stupně běli plátina – N na použitých metodách

vzorek č.:	označení	stupeň běli
1	Nstandard	22,95
2	Nsl1	137,66
3	Nsl2	146,92
4	Nper	194,88
5	Nchlor	157,69
6	Nextr	174,44
7	4N	145,74
8	4NTiO <sub>2</sub>	139,51
9	3NTiO <sub>2</sub>	159,22
10	3N	151,19
11	2N	129,50
12	2NTiO <sub>2</sub>	124,55
13	1N	125,95
14	1NTiO <sub>2</sub>	127,53

**Graf č. 14:** Závislost stupně běli plátina S na použitých metodách bělení

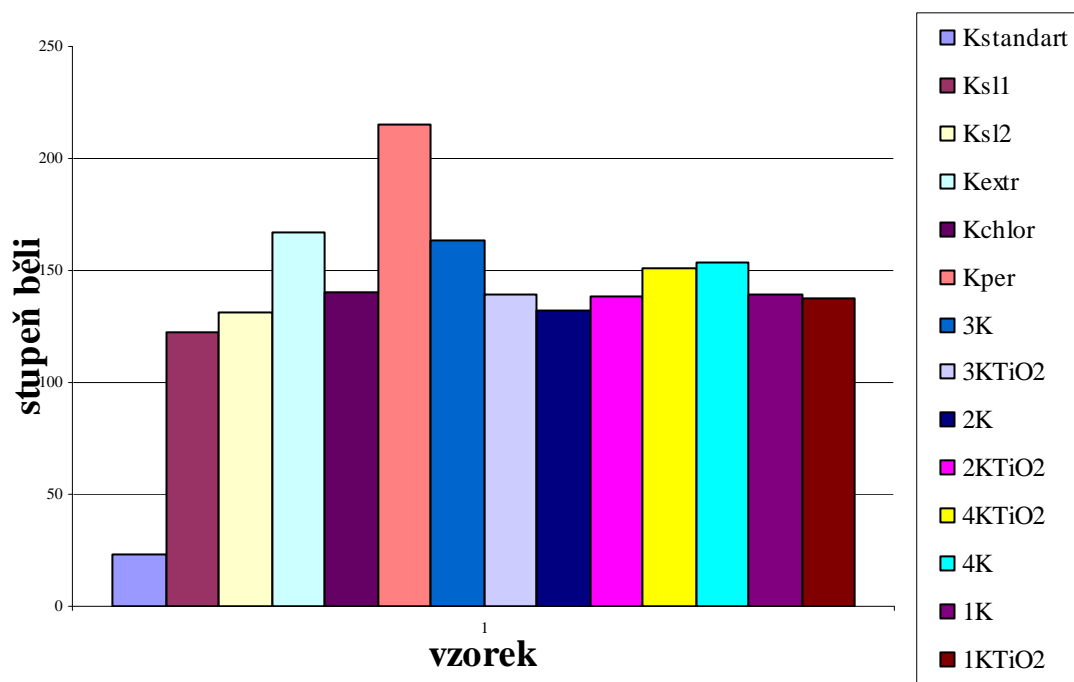


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 14:** Závislost stupně běli plátina – S na použitých metodách bělení

vzorek č.:	označení	stupeň běli
1	Sstandart	21,83
2	Ssl1	112,23
3	Ssl2	132,24
4	Sper	180,07
5	Schlor	127,73
6	Sextr	160,10
7	4S225	136,26
8	4S225TiO2	153,84
9	2S225	130,42
10	2S225 TiO2	132,00
11	3S225	150,81
12	3S225 TiO2	158,14
13	1S225	127,97
14	1S225 TiO2	122,84

**Graf č. 15:** Závislost stupně běli tkaniny – K na použitých metodách bělení



Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednoduchá nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 15:** Závislost stupně běli tkaniny – K na použitých metodách bělení

vzorek č.:	označení	stupeň běli
1	Kstandart	23,00
2	Ksl1	122,45
3	Ksl2	131,55
4	Kextr	167,23
5	Kchlor	140,06
6	Kper	215,22
7	3K	163,45
8	3KTiO2	139,12
9	2K	132,44
10	2KTiO2	138,08
11	4KTiO2	151
12	4K	153,67
13	1K	139,08
14	1KTiO2	137,66

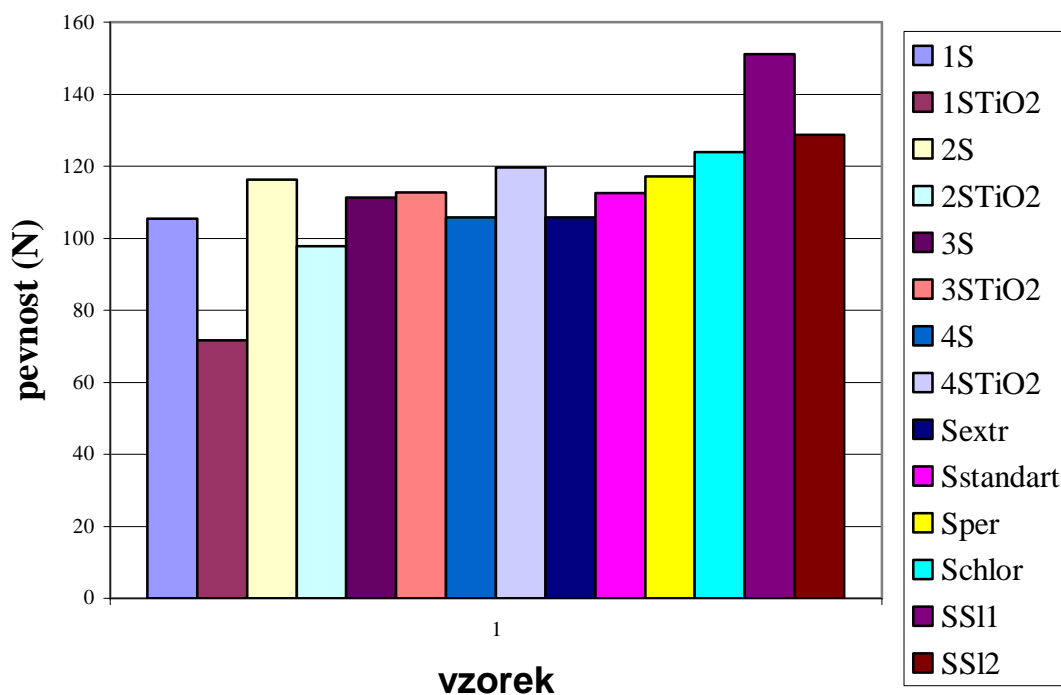
**Diskuze výsledků:** Stupeň běli dosažený zdroji použitými v diplomové práci je v porovnání s průmyslovými metodami nižší a v porovnání s bělením slunečním zářením řádově srovnatelné u všech použitých textilií.

## 7.6. Měření pevnosti a tažnosti

**Tabulka č. 16:** Měření pevnosti materiálu S

vzorek č.	označení	pevnost (N)
1	1S	105,42
2	1STiO2	71,56
3	2S	116,31
4	2STiO2	97,769
5	3S	111,27
6	3STiO2	112,65
7	4S	105,70
8	4STiO2	119,56
9	Sextr	105,70
10	Sstandard	112,45
11	Sper	117,13
12	Schlör	123,97
13	SSI1	151,11
14	SSI2	128,70

**Graf č. 16:** Měření pevnosti materiálu - S



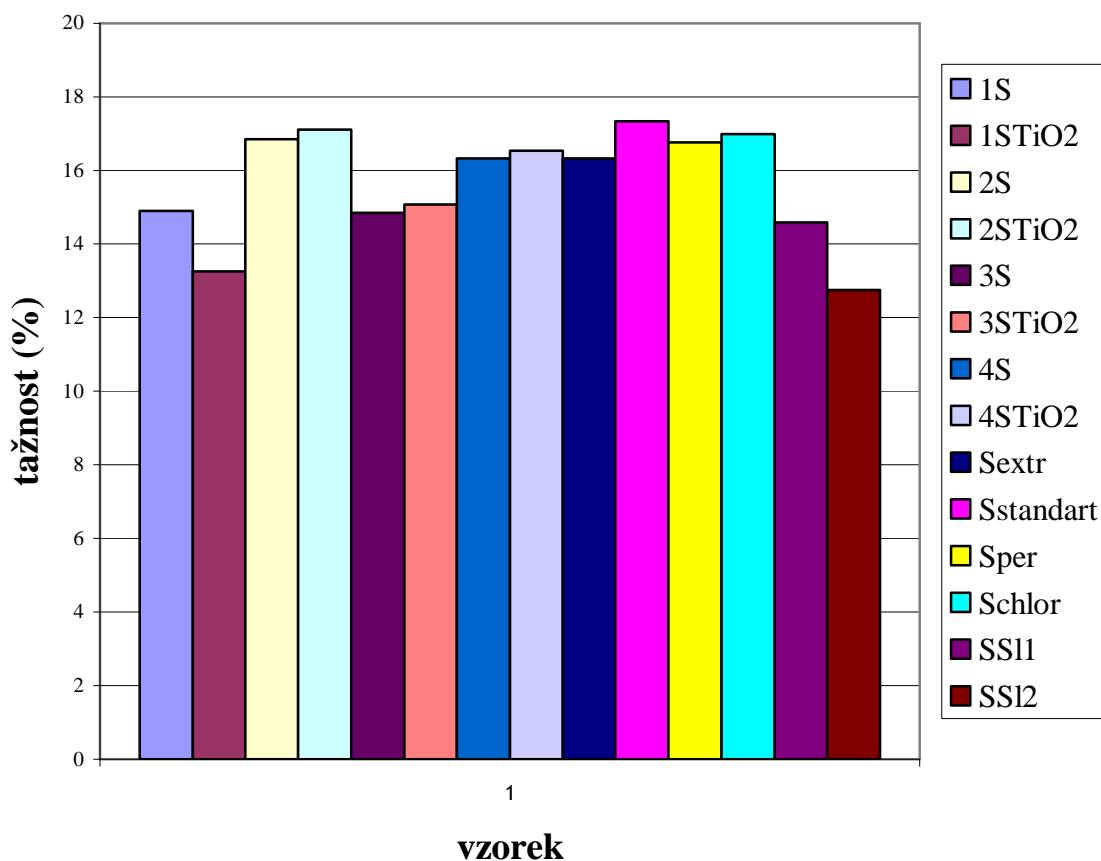
Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlör“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K



**Tabulka č. 17:** Měření tažnosti materiálu S

vzorek č.	označení	tažnost (%)
1	1S	14,89
2	1STiO2	13,24
3	2S	16,85
4	2STiO2	17,12
5	3S	14,85
6	3STiO2	15,07
7	4S	16,32
8	4STiO2	16,54
9	Sextr	16,32
10	Sstandard	17,33
11	Sper	16,77
12	Schlör	16,99
13	SSI1	14,58
14	SSI2	12,75

**Graf č. 17:** Měření tažnosti materiálu - S

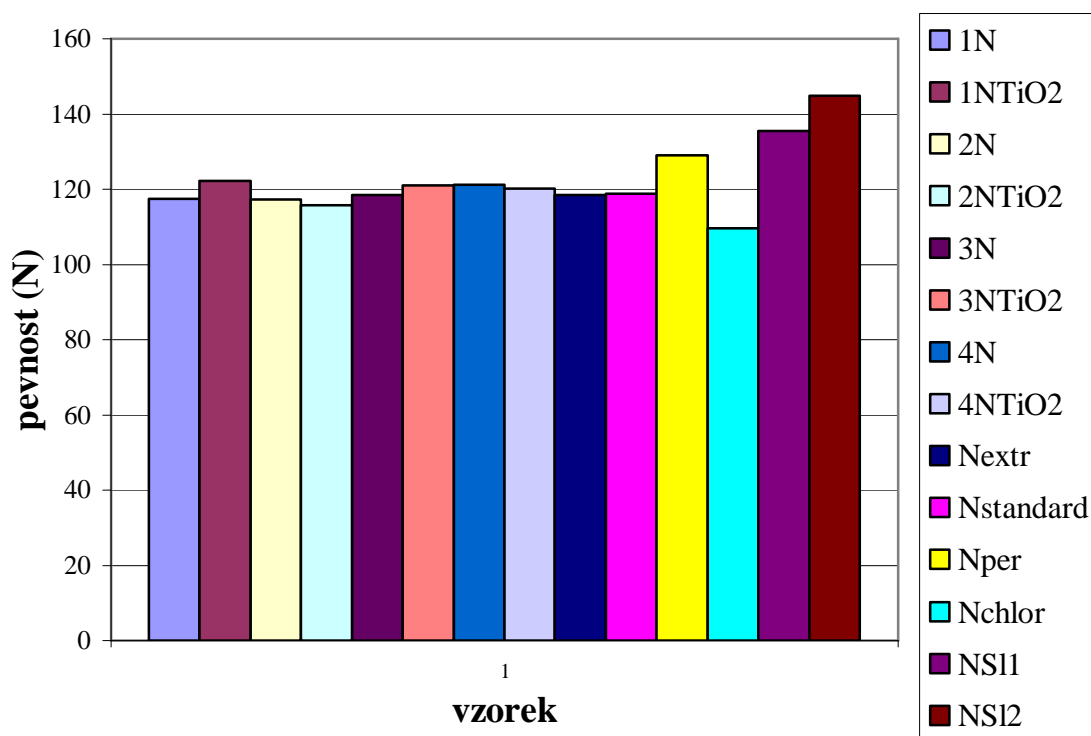


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednoduchá nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlör“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 18:** Měření pevnosti materiálu N

vzorek č.	označení	tažnost (%)
1	1N	117,38
2	1NTiO2	122,15
3	2N	117,25
4	2NTiO2	115,73
5	3N	118,51
6	3NTiO2	120,97
7	4N	121,17
8	4NTiO2	120,18
9	Nextr	118,4
10	Nstandard	118,72
11	Nper	128,97
12	Nchlor	109,69
13	NSI1	135,49
14	NSI2	144,81

**Graf č. 18:** Měření pevnosti materiálu – N

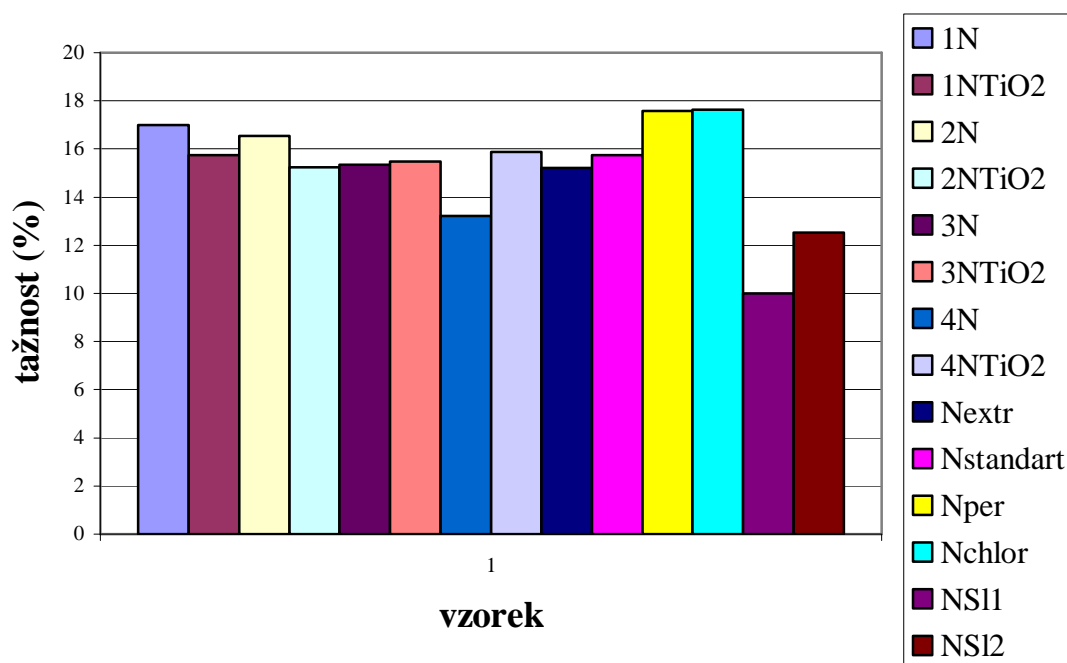


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 19:** Měření tažnosti materiálu N

vzorek č.	označení	tažnost (%)
1	1N	16,98
2	1NTiO <sub>2</sub>	15,73
3	2N	16,54
4	2NTiO <sub>2</sub>	15,24
5	3N	15,34
6	3NTiO <sub>2</sub>	15,47
7	4N	13,20
8	4NTiO <sub>2</sub>	15,87
9	Nextr	15,20
10	Nstandard	15,74
11	Nper	17,57
12	Nchlor	17,62
13	NSI1	9,99
14	NSI2	12,53

**Graf č. 19:** Měření tažnosti materiálu - N

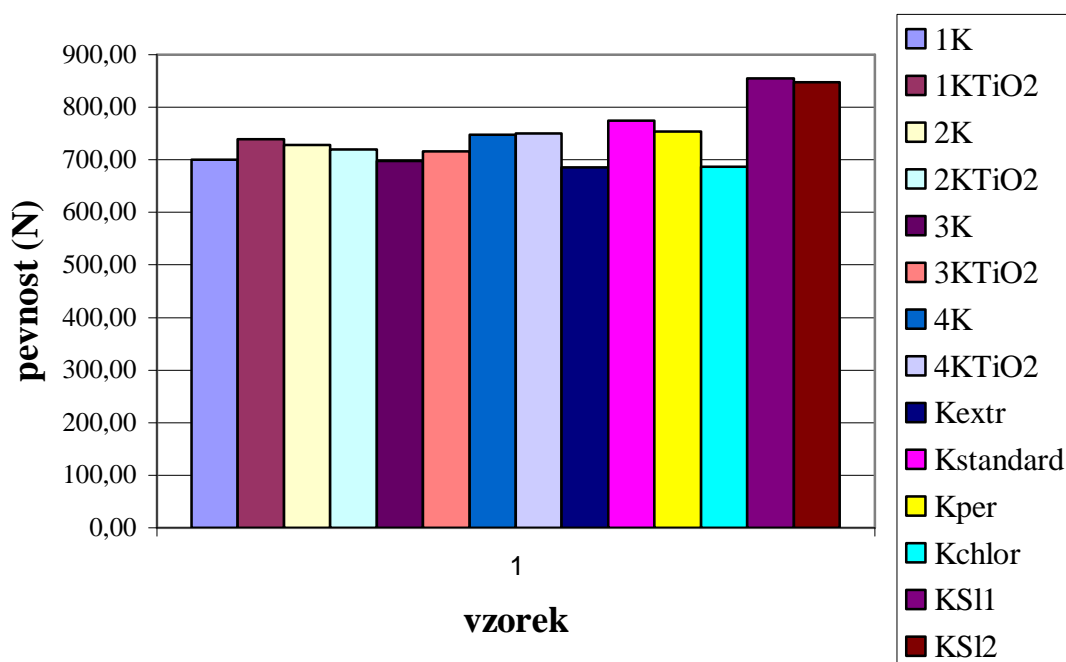


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 20:** Měření pevnosti materiálu K

vzorek č.:	označení	pevnost(N)
1	1K	700,56
2	1KTiO2	739,36
3	2K	728,85
4	2KTiO2	720,07
5	3K	697,68
6	3KTiO2	715,82
7	4K	747,98
8	4KTiO2	750,71
9	Kextr	686,15
10	Kstandard	774,69
11	Kper	753,61
12	Kchlor	686,82
13	KSI1	855,22
14	KSI2	847,40

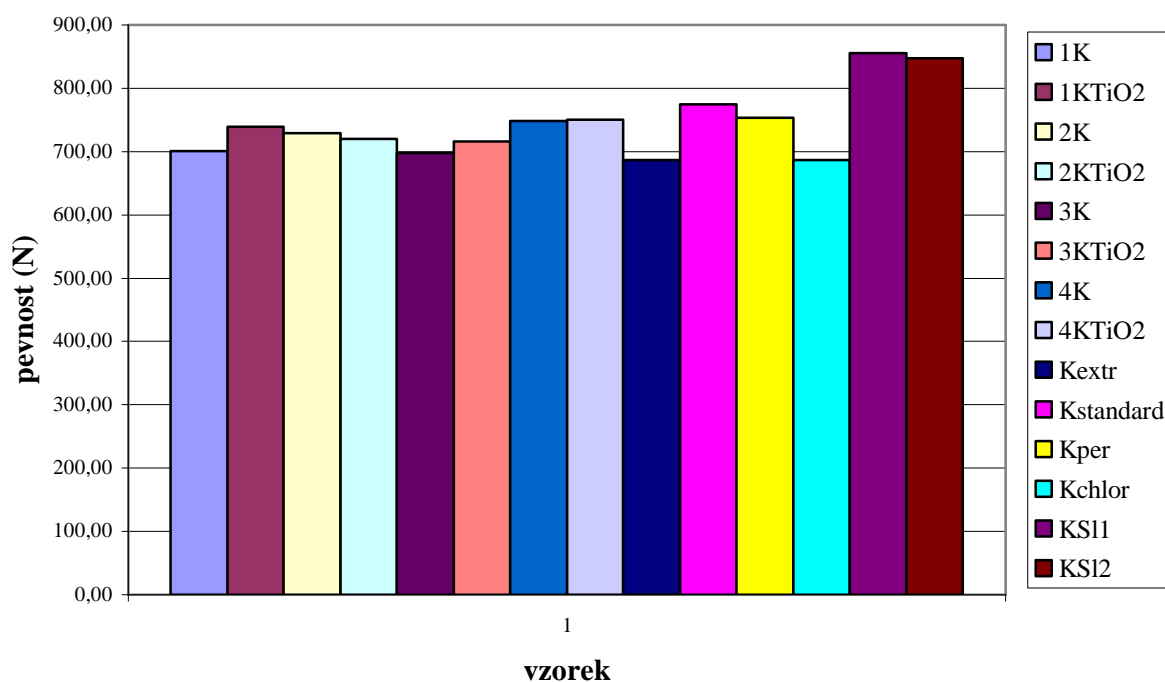
**Graf č. 20:** Měření pevnosti materiálu – K



**Tabulka č. 21:** Měření tažnosti materiálu K

vzorek č.:	označení	tažnost(%)
1	1K	39,29
2	1KTiO2	36,70
3	2K	37,73
4	2KTiO2	42,19
5	3K	43,34
6	3KTiO2	41,60
7	4K	42,14
8	4KTiO2	42,86
9	Kextr	39,52
10	Kstandard	35,70
11	Kper	39,67
12	Kchlor	35,69
13	KSI1	39,61
14	KSI2	38,40

**Graf č. 21:** Měření tažnosti materiálu K



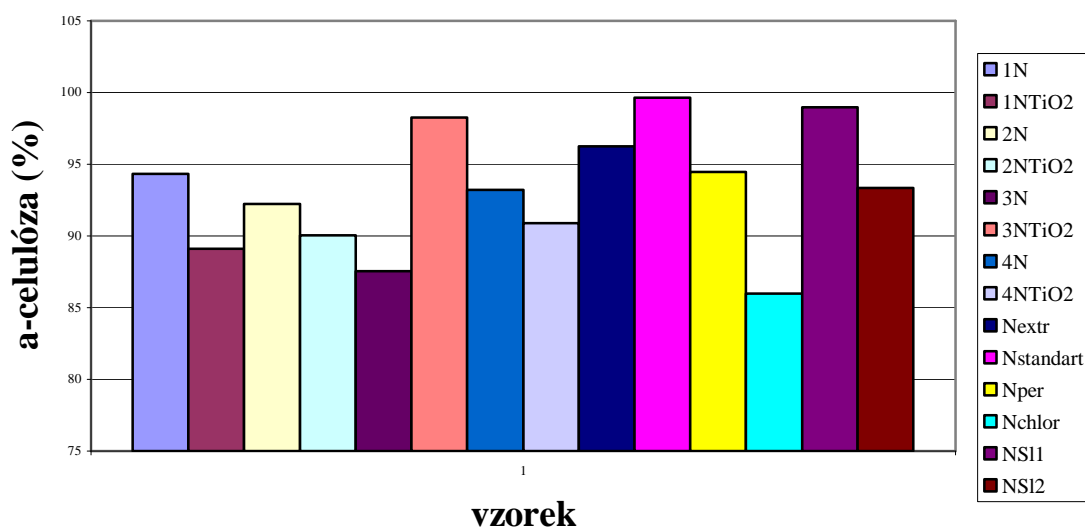
**Diskuze výsledků:** Zkouška pevnosti jednotlivých vzorků byla provedena jako průměrná ze tří měření. Je evidentní, že došlo k mírnému snížení pevnosti materiálu u průmyslových metod. Hodnoty pevností a tažností zůstaly téměř nezměněny u vzorků bělených umělými zdroji. Naopak u vzorků bělených slunečním zářením došlo ke zvýšené pevnosti materiálu. Zvýšená pevnost byla způsobena posunem příze v osnově i v útku u všech třech materiálů.

## 7.7 Výsledky fyzikálně -chemických metod

**Tabulka č. 22:** Hodnoty  $\alpha$ -celulózy v závislosti na způsobu bělení u plátina - N

vzorek č.:	označení	hodnota $\alpha$ -celulózy (%)
1	1N	94,35
2	1NTiO2	89,12
3	2N	92,21
4	2NTiO2	90,04
5	3N	87,53
6	3NTiO2	98,24
7	4N	93,22
8	4NTiO2	90,91
9	Nextr	96,24
10	Nstandart	99,65
11	Nper	94,47
12	Nchlor	85,98
13	NS11	98,99
14	NS12	93,33

**Graf č. 22:** Porovnání hodnot  $\alpha$ -celulózy v závislosti na způsobu bělení u plátina - N

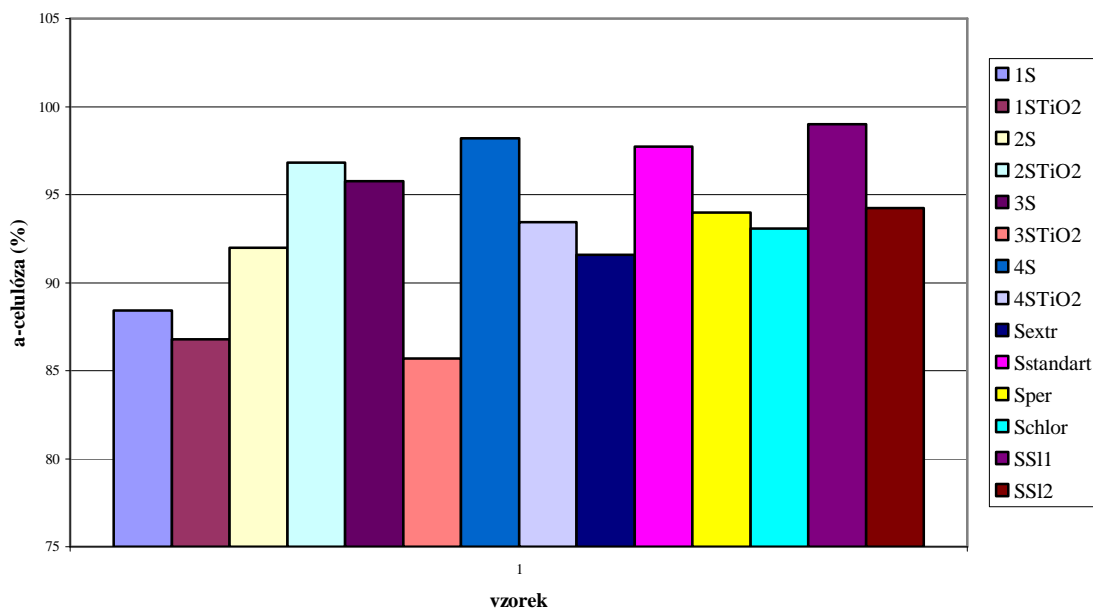


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 23:** Hodnoty  $\alpha$ -celulózy v závislosti na způsobu bělení u plátina – S

vzorek č.:	označení	hodnota $\alpha$ -celulózy (%)
1	1S	88,41
2	1STiO2	86,8
3	2S	92
4	2STiO2	96,82
5	3S	95,75
6	3STiO2	85,68
7	4S	98,2
8	4STiO2	93,44
9	Sextr	91,57
10	Sstandart	97,74
11	Sper	93,98
12	Schlor	93,08
13	SSl1	99,01
14	SSl2	94,24

**Graf č. 23:** Porovnání hodnot  $\alpha$ -celulózy v závislosti na způsobu bělení u plátina - S

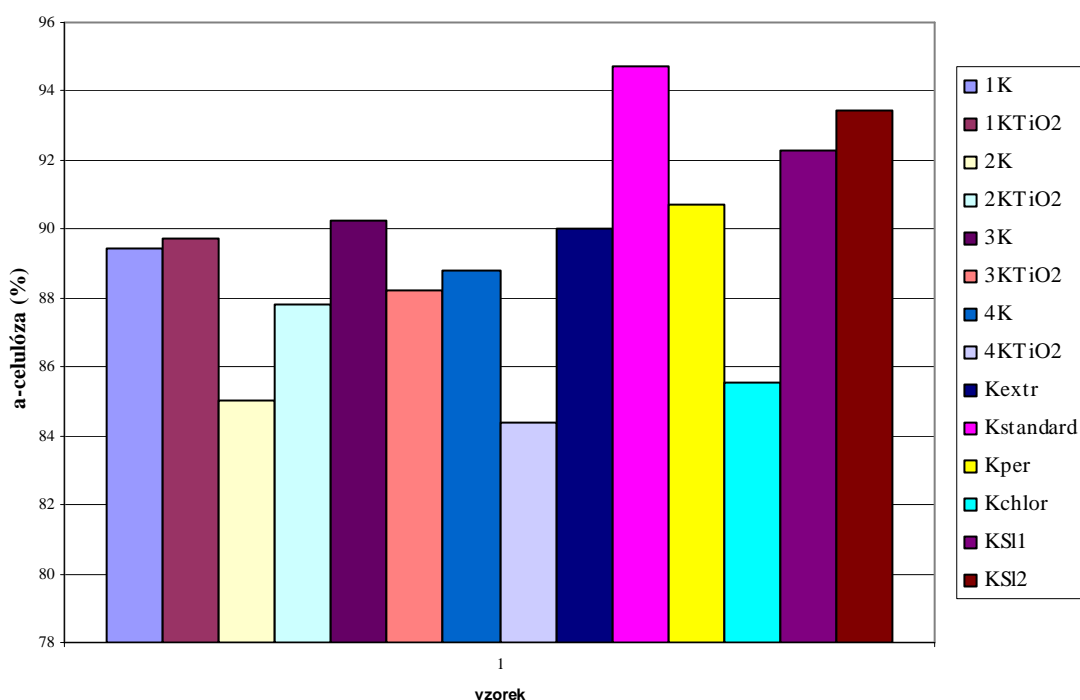


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 24:** Hodnoty  $\alpha$ -celulózy v závislosti na způsobu bělení u tkaniny –K

vzorek č.:	označení	hodnota $\alpha$ -celulózy (%)
1	1K	89,45
2	1KTiO2	89,71
3	2K	85
4	2KTiO2	87,82
5	3K	90,25
6	3KTiO2	88,23
7	4K	88,82
8	4KTiO2	84,36
9	Kextr	90
10	Kstandard	94,73
11	Kper	90,74
12	Kchlor	85,55
13	KS1	92,27
14	KS2	93,45

**Graf č. 24:** Porovnání hodnot  $\alpha$ -celulózy v závislosti na způsobu bělení u tkaniny –K



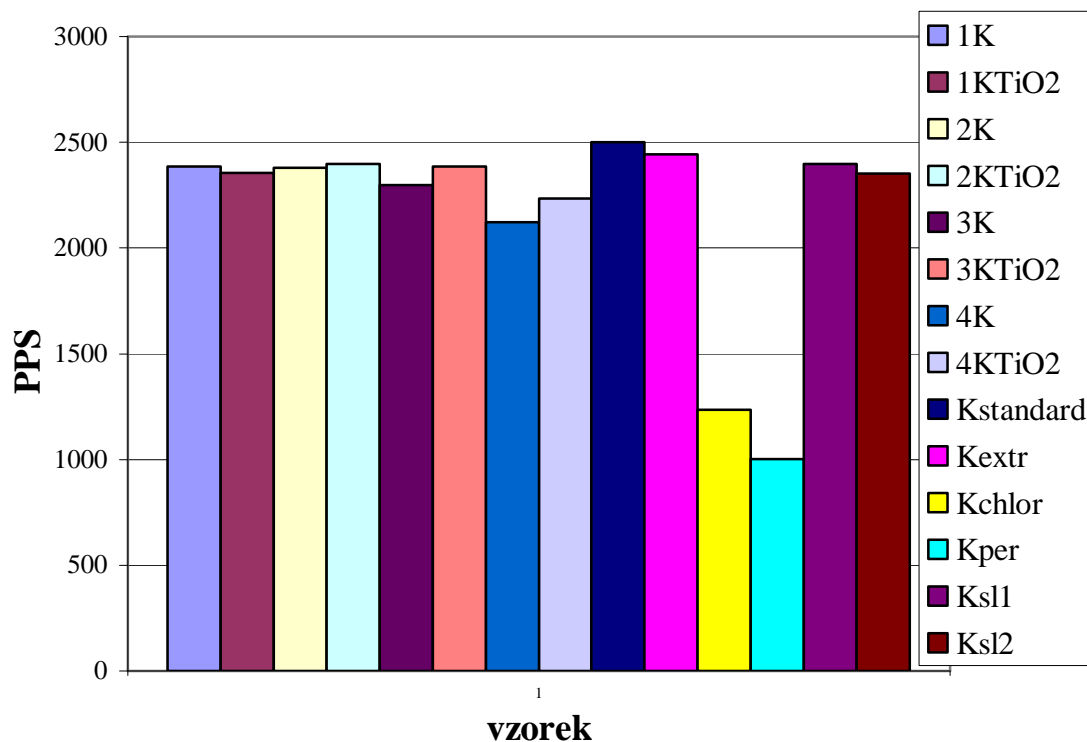
Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K



**Tabulka č. 25:** Hodnoty PPS v závislosti na způsobu bělení u tkaniny –K

vzorek č.	označení	PPS	specifická viskozita
1	1K	2385	0,000674
2	1KTiO <sub>2</sub>	2356	0,000665
3	2K	2378	0,000672
4	2KTiO <sub>2</sub>	2399	0,000678
5	3K	2299	0,000649
6	3KTiO <sub>2</sub>	2384	0,000673
7	4K	2121	0,000599
8	4KTiO <sub>2</sub>	2234	0,000631
9	Kstandard	2501	0,000706
10	Kextr	2442	0,00069
11	Kchlor	1234	0,000349
12	Kper	1001	0,000283
13	Ksl1	2399	0,000678
14	Ksl2	2353	0,000665

**Graf č. 25:** Porovnání hodnot PPS v závislosti na způsobu bělení u tkaniny –K

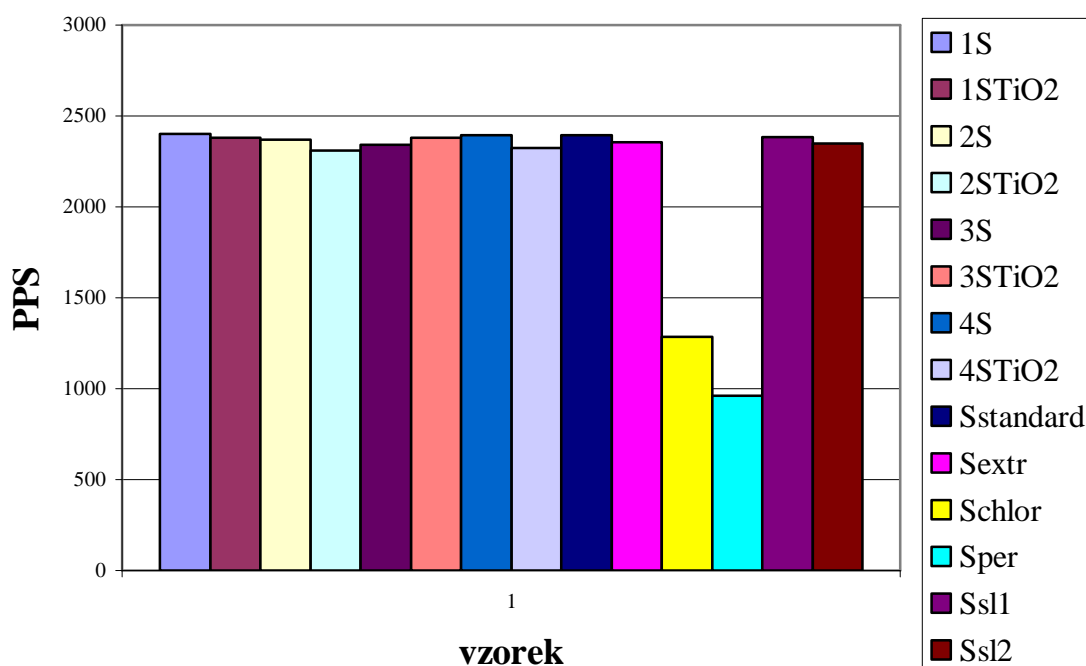


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 26:** Hodnoty PPS v závislosti na způsobu bělení u plátina –S

vzorek č.	označení	PPS	specifická viskozita
1	1S	2401	0,000678
2	1STiO2	2379	0,000672
3	2S	2371	0,00067
4	2STiO2	2310	0,000652
5	3S	2340	0,000661
6	3STiO2	2380	0,000672
7	4S	2395	0,000676
8	4STiO2	2324	0,000656
9	Sstandard	2396	0,000677
10	Sextr	2355	0,000665
11	Schlör	1285	0,000363
12	Sper	961	0,000271
13	Ssl1	2385	0,000674
14	Ssl2	2348	0,000663

**Graf č. 26:** Porovnání hodnot PPS v závislosti na způsobu bělení u plátina –S

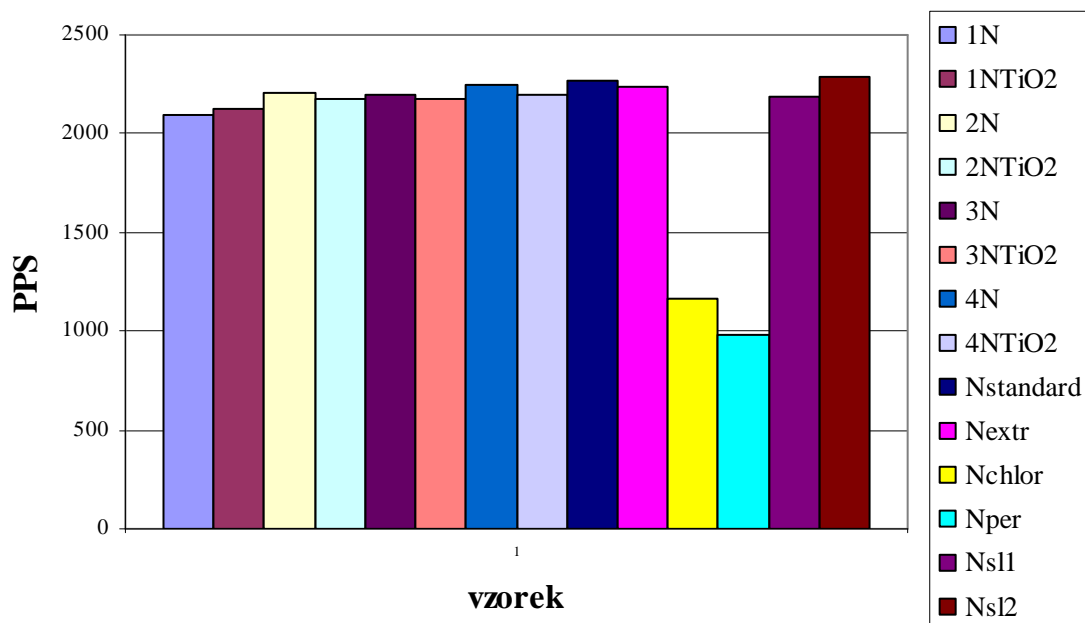


Legenda ke grafu: „N,S,K“ – je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednodenní nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ – označuje vzorky bělené peroxidem, „chlör“ – bělení chlornanem sodným, „extr“ – vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ – vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ – zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ – zdroj N36K

**Tabulka č. 27:** Hodnoty PPS v závislosti na způsobu bělení u plátna –N

vzorek č.	označení	PPS	specifická viskozita
1	1N	2095	0,000592
2	1NTiO2	2125	0,0006
3	2N	2202	0,000622
4	2NTiO2	2175	0,000614
5	3N	2194	0,00062
6	3NTiO2	2175	0,000614
7	4N	2250	0,000636
8	4NTiO2	2195	0,00062
9	Nstandard	2271	0,000641
10	Nextr	2234	0,000631
11	Nchlor	1159	0,000327
12	Nper	984	0,000278
13	Nsl1	2188	0,000618
14	Nsl2	2285	0,000645

**Graf č. 27:** Porovnání hodnot PPS v závislosti na způsobu bělení u plátna –N



Legenda ke grafu: „N,S,K“ –je druh textilie, „sl1“ nebo „sl2“ – jednoduchá nebo dvoudenní expozice sluncem, „TiO<sub>2</sub>“ – znamená fotokatalytické prostředí, „per“ –označuje vzorky bělené peroxidem, „chlor“ –bělení chlornanem sodným, „extr“ –vzorek osvětlován po dobu 19 hod. zdrojem Ultramed, „1“ –vzorek osvětlován zdrojem Eversun, „2“ –zdroj ultra-vitalux, „3“ – zdroj ultramed, „4“ –zdroj N36K

**Diskuse výsledků měření:** Porovnáváním průměrného polymeračního stupně u jednotlivých materiálů a metod bělení vyplynulo, že k poškození celulózové struktury dochází více průmyslovými metodami. Nutné je však podotknout, že jsme nedosáhli stupně běli jako u průmyslových metod. Z tohoto důvodu nelze jednoznačně konstatovat, zda-li je pokles PPS konečný. Stanovení  $\alpha$ -celulózy však ukázalo, že k poškození struktury molekuly dochází i v případě umělých zdrojů, ač se toto poškození neprojeví na PPS.

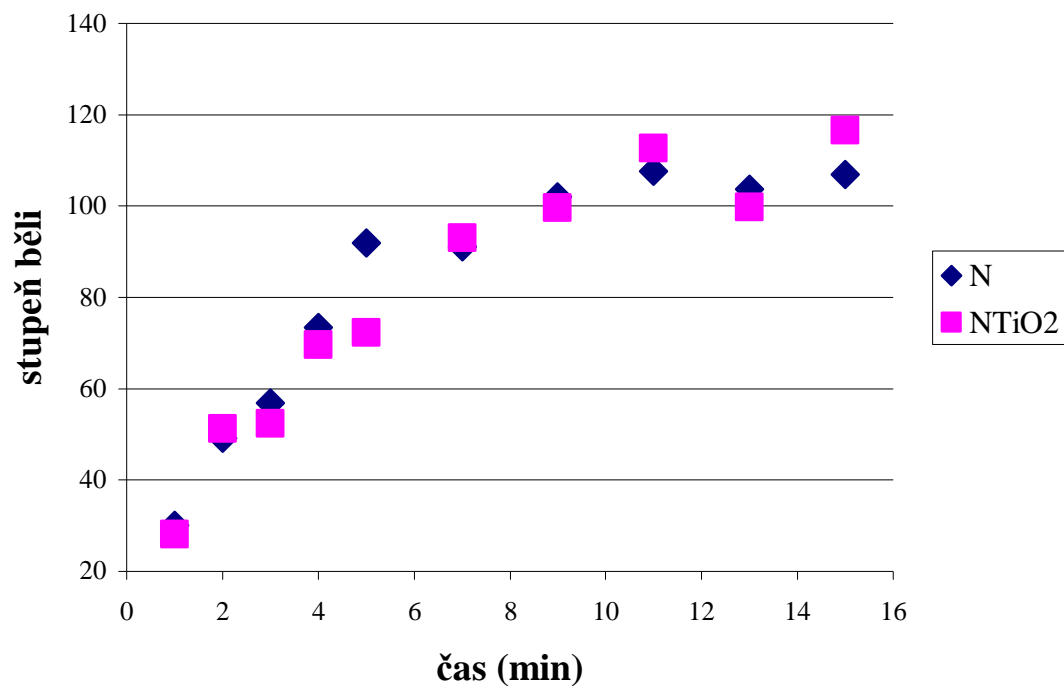
## 7.8. Měření běli v krátkých časových intervalech.

*Experiment byl proveden v dřevěné cele s výbojkou ULTRAMED. Vzdálenost zdrojů od ozařovaného materiálu byla 0,63 m. Teplota okolí měřená v bezprostřední blízkosti byla 24,5°C. Textilní materiál byl zcela ztropen vodou nebo roztokem  $\text{TiO}_2$ , tak že roztoky odkapávaly, jelikož materiál byl přesycen. Z důvodu snadného zajištění parametrů pokusu byla sledována relativní vlhkost vzduchu v cele a v momentě poklesu pod 50% byl materiál ztropen vodou a tím doplněn úbytek vlhkosti. Textilní materiál byl položen na sítěch vzdálených 30 mm od podkladu. Vzorky byly nastříhány na rozměr 20x50 mm pro měření běli a 60x250 mm pro ostatní zkoušky. Zdroj vysílá velmi silné záření a proto je nutné používat ochranné brýle (se skly DIN 9) a krém s vysokým UV faktorem.*

**Tabulka č. 26:** Měření stupně běli u krátkodobě exponovaného plátna - N

vzorek č.:	čas	stupeň běli bez $\text{TiO}$	stupeň běli s $\text{TiO}_2$
1	1	25,16	28,08
2	2	49,20	51,20
3	3	56,90	52,38
4	4	73,38	69,57
5	5	91,94	72,25
6	7	91,08	92,98
7	9	102,07	99,69
8	11	107,57	112,69
9	13	103,68	99,73
10	15	106,94	116,62

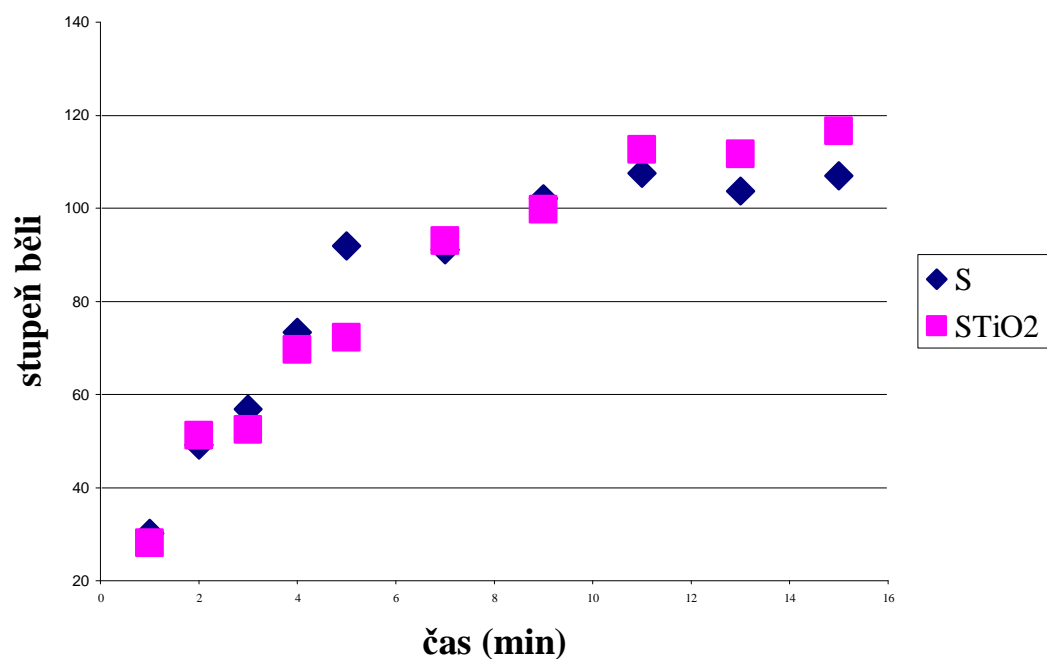
**Graf č. 26:** Závislost stupně běli krátkodobě exponovaného plátna – N



**Tabulka č. 27:** Měření stupně běli u krátkodobě exponovaného plátna - S

vzorek č.:	čas	stupeň běli bez TiO	stupeň běli s TiO2
1	1	32,16	29,08
2	2	49,20	51,20
3	3	56,90	52,38
4	4	73,38	69,57
5	5	91,94	72,25
6	7	91,08	92,98
7	9	102,07	99,69
8	11	107,57	112,69
9	13	103,68	99,73
10	15	106,94	116,62

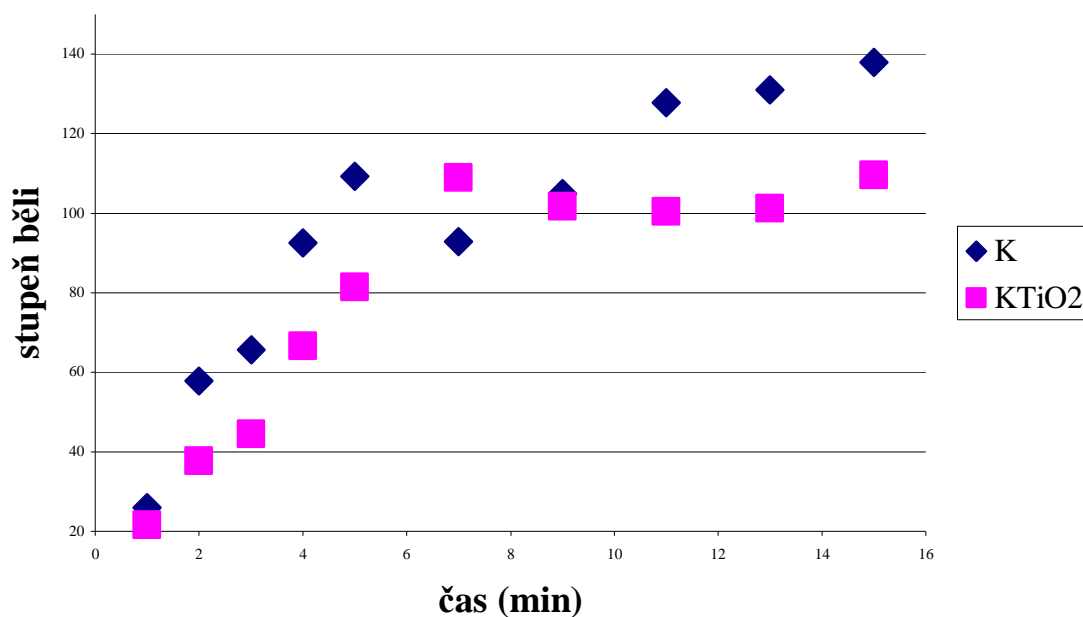
**Graf č. 27:** Závislost stupně běli krátkodobě exponovaného plátna – S



**Tabulka č. 28:** Měření stupně běli u krátkodobě exponované tkaniny – K

vzorek č.:	čas	stupeň běli bez TiO	stupeň běli s TiO2
1	1	25,87	21,68
2	2	57,87	37,69
3	3	65,64	44,42
4	4	92,55	66,67
5	5	109,31	81,44
6	7	92,88	108,97
7	9	104,94	101,69
8	11	127,81	100,47
9	13	130,94	101,22
10	15	137,86	109,59

**Graf č. 28:** Závislost stupně běli krátkodobě exponované tkaniny – K



**Diskuse výsledků:** Při zkoumání kinetiky procesu byl zjištěn u všech materiálů pozvolný náběh bělicího procesu u vzorků ošetřených roztokem oxidu titaničitého. Křivky vykazují logaritmickou závislost a k podstatnému zvýšení stupně běli dochází v časech do 7 minut. Při tomto pokusu bylo nedopatřením zjištěno, že proces je závislý na teplotě. Při nízkých teplotách neprobíhá, respektive probíhá ale dosažený stupeň běli je velmi nízký, max. poloviční. Pokus byl opakován po dosažení pokojových teplot, a výsledky zaznamenány.

## 8. Závěr

V rámci diplomové práce byla ověřována možnost bělení umělým UV zářením. Bělící proces byl ověřován na čtyřech typech zdrojů ve vlhkém prostředí a v prostředí roztoku  $\text{TiO}_2$ . Ve výsledcích diplomové práce lze nalézt hodnoty, které nasvědčují tomu, že lze bělit i UV světlem nezávisle na vlnové délce, aniž bychom hledali další prostředky, které by bělení urychlily. Mezi hlavní výsledky patří skutečnost, že se podařilo vybělit textilní materiály na stupeň běli, který odpovídá až 80% stupně běli dosaženého průmyslovými metodami a až 100% stupně běli dosaženého slunečním zářením.

Jiným poznatkem z činností spojených s prováděním diplomové práce je zvýšená savost materiálu ozářeného vysoce výkonnými zdroji v porovnání s odšlichtovaným neexponovaným materiálem. Dalším poznatkem vyplývajícím z činností vykonávaných v rámci diplomové práce je zjištění, že teploty nižší jak  $20^\circ\text{C}$  zpomalují proces bělení UV zářením.

Výsledky uvedené v diplomové práci naznačují možnost použití v průmyslové praxi. Dle současných výsledků však není možné doporučit jeho okamžité nasazení do praxe. Dalším pokračováním práce by bylo možné nastínit bližší parametry bělicího procesu, jak z hlediska vlnových délek, tak z hlediska intenzity světelného záření a teploty jako samostatného bělicího procesu nebo jen procesu vhodného pro zvýšení savosti materiálu.

Metoda bělení – úpravy UV zářením si rozhodně zasluhuje dalšího pokračování z důvodu minimálního vlivu na životní prostředí.



## 9. Literatura

- 1/ Kol. autorů: Příručka textilního odborníka, SNTL, Alfa, Praha 1981
- 2/ THOR (firemní příručka): Leitfaden für die Vorbehandlung, Thor
- 3/ Kol. autorů: Příručka pro textilní barvíře a tiskaře, SODB Praha, 1976
- 4/ B.Klimeš, J.Kracík, A.Ženíšek: Základy fyziky II, Academia Praha, 1972
- 5/ J.Klikorka, B.Hájek, J.Votinský: Obecná a anorganická chemie, SNTL, Alfa 1989
- 6/ J.Růžička: Chemický příruční slovník, SNTL, Praha 1953
- 7/ J.Růžička a kol.: Technologie předprav, finálních a speciálních úprav textilních materiálů, VŠCHT Pardubice, 1985
- 8/ I.Melcer a kol.: Analytická chemie dřeva, alfa, 1976
- 9/ V.Felix: Běličství, SNTL Praha 1953
- 10/ Fr. Fučík: Bavlna, Textilní ústav československý, 1949
- 11/ J.Růžička, L. Kudláček: Struktura a vlastnosti textilních vláken, VŠCHT Pardubice, 1988
- 12/ J. Vohlídal a kol.: Chemické tabulky, SNTL 1985
- 13/ Z.Koudelka: Informativní přehled č. 2/1978 VUZ Dvůr Králové n. L.
- 14/ Bařinka, Blažíček, Černý, Langr, Uhlíř-PV 6704-75 AO I85366
- 15/ MPO-NV č.25/1999 Sb.
- 16/ ČSN- ČSN 800601-stanovení PPS bavlny
- 17/ ČSN-ASTM D 5035-95-Standardní metoda zkoušení pevnosti textilií
- 18/ GOST 6840-54-Stanovení  $\alpha$ -celulózy v celulóze
- 19/ Vl. Havlíček, M.Osten, J.Šňupárek: Přehled plastických hmot, SNTL Praha 1960
- 20/ K. Andrlík, Fr.Petrů: Základy průmyslové chemie 1,3 díl, Práce, Praha 1953
- 21/ M.Orchin a kol.: Organická chemie-příruční naučný slovník, SNTL Praha 1986
- 22/ Kol. autorů: Organická synthesis, Academia Praha 1971, přeloženo z něm. originálu
- 23/ Organisch-chemisches Grundpraktikum, VEB DVW, Berlin, 1965
- 24/ F.Renger, J. Kalous: Analytická chemie I a II, VŠCHT Pardubice 1987
- 25/ E. Červenka, Z. Král, B. Tomis: Chemie dřeva a celulózy, SNTL Praha 1980
- 26/ O.Myšínský: Zkušebnictví v textilním průmyslu, Práce-vydavatelství ROH, Praha, 1952
- 27/ D. Machaňová: Praktické návody pro cvičení, FT TUL Liberec,
- 28/ M.Grališki: Chemicko-technické textilní rozbor, SNTL Praha 1967
- 29/ [www.solarobchod.cz](http://www.solarobchod.cz): internetové stránky zabývající se ohřevem solárními panely
- 30/ [www.bioderma.cz](http://www.bioderma.cz): internetové dermatologické centrum
- 31/ J.Briestenský: Zpráva o výrobě poloproduktu Traumacel P, SVÚT Liberec, 1984
- 32/ [www.vilber.com](http://www.vilber.com): internetové stránky výrobce UV lamp
- 33/ [www.osram.cz](http://www.osram.cz): internetové stránky výrobce UV zdrojů
- 34/ R.Drapa: Bělení UV zářením, bakalářská práce, TUL 2007
- 35/ M. Trojan, M. Kuchler: Obecná technologie, VŠCHT Pardubice, skriptum, 1990
- 36/ P. Špatenka, P. Hájková-Studium vlivu vlastností  $\text{TiO}_2$  na fotokatalytický rozklad mikroorganismů a nestereoidních hormonů, přehledový text k projektu FRVŠ 2048/G1, TUL 2007
- 37/ M. Zlámal, P. Novotná-Laboratoř Anorganické technologie-Charakterizace fotokatalytických vrstev, VŠCHT Praha, 2008
- 38/ M. Vik: Základy měření barevnosti, skriptum, TUL, 1994
- 39/ V. Kovačič: Základy textilního zkušebnictví, TUL-FT, 2007
- 40/ Neckář B.: Morfologie a strukturní mechanika obecných vlákenných útvarů, TUL 2001
- 41/ Zýka J, a kol. Analytická příručka, SNTL Praha, 1966

- 42/ A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace.,  
Silikátový svaz, Praha 2002
- 43/ D. Machaňová: Předúprava textilií, I díl, Liberec 2005
- 44/ [www.chmi.cz](http://www.chmi.cz) –internetové stránky Českého hydrometeorologického institutu
- 45/ [www.osram.de](http://www.osram.de) – UV Hochdruckstrahler - Ultra vitalux 300 280 E27, internetové  
stránky výrobce OSRAM